

27.10.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 DEC 1999

WIPO PCT

JP 99/5092

Eku

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 2月26日

09/554794

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第050471号

出 願 人
Applicant (s):

キヤノン株式会社

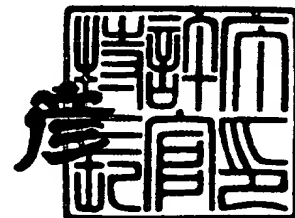
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3083878

【書類名】 特許願

【整理番号】 3938002

【提出日】 平成11年 2月26日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 電極構造体、二次電池、及びこれらの製造方法

【請求項の数】 85

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

 【氏名】 川上 総一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

 【氏名】 浅尾 昌也

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

 【氏名又は名称】 キャノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

 【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

 【識別番号】 100069877

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 丸島 儀一

 【電話番号】 03-3758-2111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第282087号

【出願日】 平成10年 9月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703271

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体、二次電池、及びこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いて構成したことを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、(d) メタロイド元素の 3 グループの中から選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含む請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 3】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 4】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、の 2 グループから選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含む請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 5】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(d) メタロイド元素から選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6】 前記非晶質相を有する金属粉末が、前記グループ (a)、(b) (c)、及び (d) から選択される三種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項 2 乃至 5 の少なくとも 1 項に記載の電極構造体。

【請求項 7】 前記非晶質相を有する金属粉末が、前記 (a)、(b)、(c) 及び (d) の異なるグループから選択される三種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項 2 もしくは請求項 4 に記載の電極構造体。

【請求項 8】 前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, S

c, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される請求項2もしくは請求項4記載の電極構造体。

【請求項9】 前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される請求項2もしくは請求項4記載の電極構造体。

【請求項10】 前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される請求項2, 4, 5のいずれか一項記載の電極構造体。

【請求項11】 前記非晶質相を有する金属粉末が、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素の少なくとも2元素を含有する合金を含む請求項2もしくは請求項4に記載の電極構造体。

【請求項12】 前記非晶質相を有する金属粉末が、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素とC, B, Pから選択される1元素の少なくとも3元素を含有する合金を含む請求項2もしくは請求項4に記載の電極構造体。

【請求項13】 前記金属粉末の平均粒径が0.5ミクロン以上50ミクロン以下である請求項1記載の電極構造体。

【請求項14】 前記金属粉末の平均粒径が1ミクロン以上20ミクロン以下である請求項13記載の電極構造体。

【請求項15】 前記金属粉末の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1記載の電極構造体。

【請求項16】 前記金属粉末の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項15記載の電極構造体。

【請求項17】 前記金属粉末のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが500Å以下である請求項1記載の電極構造体。

【請求項18】 前記金属粉末のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが200Å以下である請求項17記載の電極構造体。

【請求項 19】 前記金属粉末の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさが 100 Å 以下である請求項 18 記載の電極構造体。

【請求項 20】 前記金属粉末が微量元素として酸素元素を 0.05 重量%以上 5 重量%以下含有する請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 21】 前記金属粉末が微量元素として酸素元素を 0.1 重量%以上 3 重量%以下含有する請求項 20 記載の電極構造体。

【請求項 22】 前記金属粉末が微量元素としてフッ素元素を 0.05 重量%以上 5 重量%以下含有する請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 23】 前記金属粉末が微量元素としてフッ素元素を 0.1 重量%以上 3 重量%以下含有する請求項 22 記載の電極構造体。

【請求項 24】 前記金属粉末含有の微量元素が金属粉末表面に偏在することを特徴とする請求項 20 若しくは請求項 22 に記載の電極構造体。

【請求項 25】 前記合金が、Li 元素を 2%以上 30%以下含有する請求項 2 乃至 5 の少なくとも 1 項に記載の電極構造体。

【請求項 26】 前記合金が、N, S から選択される一種類以上の元素を 1%以上 30%以下含有する請求項 2 乃至 5 の少なくとも 1 項に記載の電極構造体。

【請求項 27】 前記電極構造体が、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有する金属から成る層とから構成されている請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 28】 前記非晶質相を有する金属から成る層が集電体上に形成されている請求項 27 記載の電極構造体。

【請求項 29】 前記非晶質相を有する金属がスズの合金である請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 30】 前記非晶質相を有する金属がスズの合金である請求項 27 または 28 記載の電極構造体。

【請求項 31】 前記非晶質相を有する金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、前記非晶質相を有する金属から成る層の中心部のスズ元素の濃度よりも低い請求項 30 記載の電極構造体。

【請求項 3 2】 前記非晶質相を有する金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、電極構造体表面近傍のスズ元素の濃度よりも低い請求項 3 0 記載の電極構造体。

【請求項 3 3】 前記電極構造体の中心部の集電体表面から前記電極構造体表面近傍にかけてスズ元素の濃度勾配を持たせた請求項 3 1 または 3 2 記載の電極構造体。

【請求項 3 4】 前記電極構造体の 5 0 重量%以上を前記非晶質相を有する金属が示す請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 3 5】 前記非晶質相を有する金属の 3 0 %以上が非晶質相である請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 3 6】 前記非晶質相を有する金属から成る層が、有機高分子材料を含有する請求項 2 7 または 2 8 記載の電極構造体。

【請求項 3 7】 前記有機高分子材料が親水性有機高分子材料を用いて構成された請求項 3 6 記載の電極構造体。

【請求項 3 8】 前記非晶質相を有する金属から成る層が、炭素材料を含有する請求項 2 7、請求項 2 8 または請求項 3 6 記載の電極構造体。

【請求項 3 9】 リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池の負極に用いられる請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 4 0】 負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池であって、前記負極が、充電時の電気化学反応により、リチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いて構成されたことを特徴とする二次電池。

【請求項 4 1】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、(d) メタロイド元素、の 3 グループの中から選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含む請求項 4 0 に記載の二次電池。

【請求項 4 2】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選

択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項40に記載の二次電池。

【請求項43】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(d)メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、(b)遷移金属元素、(c)希土類金属元素、の2グループから選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含む請求項40に記載の二次電池。

【請求項44】 前記非晶質相を有する金属粉末が、(d)メタロイド元素から選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項40に記載の二次電池。

【請求項45】 前記非晶質相を有する金属粉末が、前記グループ(a)、(b)、(c)、及び(d)から選択される三種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項41乃至44の少なくとも1項に記載の二次電池。

【請求項46】 前記非晶質相を有する金属粉末が、前記(a)、(b)、(c)、及び(d)の異なるグループから選択される三種類以上の金属元素を含有する合金を含む請求項41もしくは請求項43に記載の二次電池。

【請求項47】 前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される請求項41もしくは請求項43に記載の二次電池。

【請求項48】 前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される請求項41もしくは請求項43に記載の二次電池。

【請求項49】 前記メタロイド元素は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される請求項41, 43, 44のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項50】 前記非晶質相を有する金属粉末が、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素の少なくとも2元素を含有する合金を含む請求項41もしくは請求項43に記載の二次電池。

【請求項 5 1】 前記非晶質相を有する金属粉末が、Sn, Si, Al, Zn, Mg から選択される 1 元素と Co, Ni, Fe, Cu から選択される 1 元素と C, B, P から選択される 1 元素の少なくとも 3 元素を含有する合金を含む請求項 4 1 もしくは請求項 4 3 に記載の二次電池。

【請求項 5 2】 前記金属粉末の平均粒径が 0.5 ミクロン以上 50 ミクロン以下である請求項 4 0 記載の二次電池。

【請求項 5 3】 前記金属粉末の平均粒径が 1 ミクロン以上 20 ミクロン以下である請求項 5 2 記載の二次電池。

【請求項 5 4】 前記金属粉末の比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 4 0 記載の二次電池。

【請求項 5 5】 前記金属粉末の比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 5 4 記載の二次電池。

【請求項 5 6】 前記金属粉末の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさが 500 Å 以下である請求項 4 0 記載の二次電池。

【請求項 5 7】 前記金属粉末の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさが 200 Å 以下である請求項 5 6 記載の二次電池。

【請求項 5 8】 前記金属粉末の X 線回折分析から計算される結晶子の大きさが 100 Å 以下である請求項 5 7 記載の二次電池。

【請求項 5 9】 前記金属粉末が微量元素として酸素元素を 0.05 重量%以上 5 重量%以下含有する請求項 4 0 記載の二次電池。

【請求項 6 0】 前記金属粉末が微量元素として酸素元素を 0.1 重量%以上 3 重量%以下含有する請求項 5 9 記載の二次電池。

【請求項 6 1】 前記金属粉末が微量元素としてフッ素元素を 0.05 重量%以上 5 重量%以下含有する請求項 4 0 記載の二次電池。

【請求項 6 2】 前記金属粉末が微量元素としてフッ素元素を 0.1 重量%以上 3 重量%以下含有する請求項 6 1 記載の二次電池。

【請求項 6 3】 前記金属粉末含有の微量元素が金属粉末表面に偏在することを特徴とする請求項 5 9 若しくは請求項 6 1 に記載の二次電池。

【請求項 64】 前記合金が、Li 元素を 2 % 以上 30 % 以下含有する請求項 41 乃至 44 の少なくとも 1 項に記載の二次電池。

【請求項 65】 前記合金が、N, S から選択される一種類以上の元素を 1 % 以上 30 % 以下含有する請求項 41 乃至 44 の少なくとも 1 項に記載の二次電池。

【請求項 66】 前記電極構造体が、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有する金属から成る層とから構成されている請求項 40 記載の二次電池。

【請求項 67】 前記非晶質相を有する金属から成る層が集電体上に形成されている請求項 66 記載の二次電池。

【請求項 68】 前記非晶質相を有する金属がスズの合金である請求項 41 記載の二次電池。

【請求項 69】 前記非晶質相を有する金属がスズの合金である請求項 66 または 67 記載の二次電池。

【請求項 70】 前記非晶質相を有する金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、前記非晶質相を有する金属から成る層の中心部のスズ元素の濃度よりも低い請求項 69 記載の二次電池。

【請求項 71】 前記非晶質相を有する金属から成る層の集電体近傍のスズ元素の濃度が、電極構造体表面近傍のスズ元素の濃度よりも低い請求項 69 記載の二次電池。

【請求項 72】 前記電極構造体の中心部の集電体表面から前記電極構造体表面近傍にかけてスズ元素の濃度勾配を持たせた請求項 70 または 71 記載の二次電池。

【請求項 73】 前記電極構造体の 50 重量 % 以上を前記非晶質相を有する金属が占める請求項 40 記載の二次電池。

【請求項 74】 前記非晶質相を有する金属の 30 % 以上が非晶質相である請求項 40 記載の二次電池。

【請求項 75】 前記非晶質相を有する金属から成る層が、有機高分子材料を含有する請求項 66 または 67 記載の二次電池。

【請求項 76】 前記有機高分子材料が親水性有機高分子材料を用いて構成された請求項 75 記載の二次電池。

【請求項 77】 前記非晶質相を有する金属から成る層が、炭素材料を含有する請求項 66、請求項 67 または請求項 75 記載の二次電池。

【請求項 78】 前記正極が充放電反応によりリチウムイオンのインターカレートもしくはデインターカレートする化合物を含み、該化合物が非晶質相を有する請求項 40 記載の二次電池。

【請求項 79】 前記正極が充放電反応でリチウムイオンのインターカレートもしくはデインターカレートする金属酸化物を含み、該金属酸化物非晶質相を有する請求項 40 記載の二次電池。

【請求項 80】 リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を集電体上に配することを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 81】 前記金属粉末は、プレス成形を用いて前記集電体上に形成される請求項 80 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 82】 前記金属粉末は、ペースト状にされた後、前記集電体上に形成される請求項 80 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 83】 負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池、の製造方法であって、電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を集電体上に配して前記負極を構成することを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項 84】 前記金属粉末は、プレス成形を用いて前記集電体上に形成される請求項 83 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 85】 前記金属粉末は、ペースト状にされた後、前記集電体上に形成される請求項 83 に記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極構造体、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を

利用したリチウム二次電池及びこれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は高容量でサイクル寿命の長い、電極構造体と、それを用いたリチウム二次電池及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、大気中に含まれる CO_2 ガス量が増加しつつある為、室温効果により地球の温暖かが生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼により CO_2 ガスを多量に排出するためあらたな火力発電所は、建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する。いわゆるロードレベリングが提案されつつある。

【0003】

また、 CO_x 、 NO_x 、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴とを有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

【0004】

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極物質に用いたロッキングチェア型のいわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。

【0005】

しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大 $1/6$ のリチウム原子しかインターカレートでき

ないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵する高エネルギー密度の二次電池は実現できない。もし、充電時に“リチウムイオン電池”のカーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性がありグラファイト負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られていない。

【0006】

一方、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されていたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

【0007】

また、上述のリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることがある。いずれにしても、デンドライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

【0008】

上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である。金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が十分に延びないこ

と、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は十分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0009】

この他、充電時にリチウムと合金を形成する金属として、前記のアルミニウムや、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等が挙げられており、これら金属や、これら金属からなる合金、及び、これら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平8-64239号公報、特開平3-62464号公報、特開平2-12768号公報、特開昭62-113366号公報、特開昭62-15761号公報、特開昭62-93866号公報、特開昭54-78434号公報に開示されている。

【0010】

しかし、これら公開公報に記載の二次電池では負極の形状を明示しておらず、また上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材として二次電池（リチウムを活性物質とした二次電池）の負極として用いた場合、電極材料層における電池反応に寄与する部分の表面積が小さく、大電流での充放電が困難である。

【0011】

更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、充電時のリチウムとの合金化による体積膨張、放出時に収縮が起こり、この体積変化が大きく、電極が歪みを受けて亀裂が入る。そして、充放電サイクルを繰り返すと微粉化が起こり、電極のインピーダンスが上昇し、電池サイクル寿命の低下を招くという問題があるために実用化には至っていないのが現状である。

【0012】

一方、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIESのEXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P69~72)において、直径0.07mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい(200~400nm)層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く(約3μm)とした電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると報告されている。

【0013】

上記文献では、 0.25 mA/cm^2 の電流密度で、 1.7 Li/Sn まで充電し、 0.9 V vs Li/Li^+ までの放電を繰り返した評価において、直径 1.0 mm の銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ（粒径）が $2000 \sim 4000 \text{ nm}$ の電極に対して、 $200 \sim 400 \text{ nm}$ のスズ粒子の電極が約4倍、 $\text{Sn}_{0.91}\text{Ag}_{0.09}$ 合金電極が約9倍、 $\text{Sn}_{0.72}\text{Sb}_{0.28}$ 合金電極が約11倍寿命が向上すると報告されている。

【0014】

しかし、上記文献は、対極にリチウムを用いて評価されたもので、実際の電池形態での結果は報告されておらず、また、前記のようなサイズの粒子からなる電極は、直径 0.07 mm の銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。また、上述したように、直径 1.0 mm といった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合粒子サイズ（粒径）が $2000 \sim 4000 \text{ nm}$ である層が形成されるが電池としての寿命が著しく低下している。

【0015】

特開平5-190171号公報、特開平5-47381号公報、特開昭63-114057号公報、特開昭63-13264号公報では、各種リチウム合金を使用した電池において、及び特開平5-234585号公報ではリチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を一様に負極に付着させデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させた電池が開示されている。しかし、いずれも負極の寿命を飛躍的に伸ばす決定的な方法となり得ていない。

【0016】

「JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY」22（1992年）620～627頁には、表面がエッチングされたアルミニウム箔を負極として用いたリチウム二次電池の報告が掲載されている。

【0017】

しかし、充放電サイクルを実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨張

収縮を繰り返し、亀裂が入ってしまい、集電性が低下するとともにデンドライトの成長が起こり、この場合でも実用レベルで使用可能なサイクル寿命を得ることはできない。

【0018】

このように、リチウム二次電池（以後充放電によるリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池を、カーボン材料を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶことにする）では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長寿命化が大きな課題となっている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、特にリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池に有用な電極構造体、サイクル寿命が長い、高エネルギー密度の二次電池及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の電極構造体は、電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いて構成したことを特徴とするものである。

【0021】

本発明の二次電池は、負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池であって、前記負極が、充電時の電気化学反応により、リチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いて構成されたことを特徴とするものである。

【0022】

本発明の電極構造体の製造方法は、リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法において、電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を集電体上に配することを特徴とするものである。

【0023】

本発明の二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸

化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池、の製造方法であって、電気科学反応によりリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を集電体上に配して前記負極を構成することを特徴とするものである。

【0024】

前記電極構造体は、少なくとも、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体と、前記非晶質相を有した金属粉末から成る層とから構成されていることが好ましい。

【0025】

前記非晶質相を有する金属粉末は、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、(d) メタロイド元素、の3グループの中から選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含むものとすることができる。

【0026】

また、前記非晶質相を有する金属粉末は、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Mg, Ca, Sr のグループから選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0027】

また、前記非晶質相を有する金属粉末は、(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、の2グループから選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含むものとすることができる。

【0028】

また、前記非晶質相を有する金属粉末は、(d) メタロイド元素から選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0029】

前記遷移金属元素は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, W から選択される元素であることが好ましい。

【0030】

前記希土類金属元素は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される元素であることが好ましい。

【0031】

前記メタロイドは、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される元素を含有することが好ましい。

【0032】

前記非晶質相を有する金属粉末は、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素の少なくとも2元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0033】

また、前記非晶質相を有する金属粉末は、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素とC, B, Pから選択される少なくとも1元素の3元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0034】

前記非晶質相を有する金属粉末の平均粒径は、0.5ミクロン以上50ミクロン以下と、することができる。さらに、前記金属粉末の平均粒径は、1ミクロン以上20ミクロン以下とすることが好ましい。

【0035】

また、前記金属粉末の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることができる。さらに、前記金属粉末の比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0036】

また、前記金属粉末のX線回折分析から計算される結晶子の大きさは500Å以下とすることができる。さらに、前記金属粉末のX線回折分析から計算される結晶子の大きさは、200Å以下、さらにまた、100Å以下とすることが好ましい。

【0037】

前記金属粉末は、少量元素として酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を含有させても良く、その割合は0.05重量%以上5重量%以下、好ましくは、0.1重量%以上3重量%以下含有させても良い。

【0038】

またさらに、前記金属粉末含有の少量元素の酸素元素もしくはフッ素元素を金属粉末表面に偏在させることもできる。

【0039】

さらに、前記合金を、Li元素を3%以上30%以下含有するものとすることができる。また、前記合金を、N、Sから選択される元素を1%以上30%以下含有するものとすることもできる。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、電気化学反応でリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極に、少なくとも充電時の電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いた電極構造体を使用することで、高容量で超寿命のリチウム二次電池を提供できることを見出した。

【0041】

〔電極構造体〕

図1は、本発明の電気化学反応でリチウムと合金化する、非晶質相を有する金属粉末を用いた電極構造体102の断面を模式的に示す概念図である。図1(a)は集電体100上に、リチウムと合金化する非晶質相を有する金属粉末を用いた電極材料層101が設けられた電極構造体102を示す。図1(b)は、非晶質相を有する金属粉末を用いた電極材料層101が設けられた電極構造体102が、粉末状の電気化学反応でリチウムと合金化する非晶質相を有する金属103と導電補助材104と結着剤105から構成されていることを示している。尚、同図では、集電体100の片面のみに電極材料層101が設けられているが、電池の形態によっては集電体100の両面に設けることができる。

【0042】

負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する金属の粉末から形成されていることで、粉末間にスキマ（空間）ができ、充電時の金属粉末の膨張が許容できる空間が確保されるため、電極の破壊が抑制される。さらにこの金属粉末が、非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に堆積膨張が低減できる。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。仮に負極が電気化学反応でリチウムとの合金を形成する板状の金属から成っていた場合、充電時の負極の膨張は大きく、充電と放電のくり返しにより、クラックが起き、負極の破壊が起こり、長寿命の二次電池を達成することはできない。

【0043】

以下では、電極構造体 102 の作製方法の一例について説明する。

【0044】

(1) 図 1 (a) の電極構造体 102 において、リチウムと合金化する非晶質相を有した金属粉末から成る電極材料層 101 は、非晶質相を有する金属粉末のプレス成形などの手法にて直接集電体 100 上に形成することができる。

【0045】

(2) 図 1 (b) の電極構造体 102 において、リチウムと合金化する非晶質相を有した粉末状の金属 103、導電補助材 104、結着材 105 を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペーストを調製する。ついで、ペーストを集電体 100 上に塗布し、乾燥して電極構造体 102 を形成する。必要に応じてロールプレス等で厚みを調整する。

【0046】

〔集電体 100〕

集電体 100 は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体 100 を二次電池の負極に適用する場合、集電体 100 を形成する材料としては、電気伝導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材質としては

、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料であり、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタンから選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約100 μ m程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”といわれる形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

【0047】

〔電極材料層〕

電極材料層は、電気化学反応でリチウムとの合金を形成する非晶質相を有する金属粉末から構成される層で、前記金属粉末のみで構成された層であっても、粉末状の前記金属と導電補助材や結着材としての高分子材などの複合化された層であってもよい。前記金属粉末を電極材料層の主材料に採用することで、リチウム二次電池の負極に使用した場合、電極材料層の充電時の膨張及び充放電のくり返しにより発生するクラックが抑制される。

【0048】

前記複合化された層は、粉末状の前記金属に、適宜、導電補助材、結着材を加え混合し、塗布し、加圧成形して形成される。容易に塗布できるようにするために、上記混合物に溶剤を添加してペースト状にすることも好ましい。上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と結着剤を、あるいは結着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上に加圧成形して、電極材料層を形成することも可能である。

【0049】

粉末状の前記非晶質相を有する金属粉末の調製方法としては、ボールミル、特に遊星ボールミル、振動ミル等による機械的粉碎混合もしくはメカニカルアロイング、不活性ガス噴霧法や遠心噴霧法などの液体急冷法などが挙げられる。

【0050】

非晶質相を有する金属粉末の調製法としては、機械的粉碎混合による調製方法

が平均粒径 50 ミクロン以下の粉末を簡便に調製できる点でより好ましい。

【0051】

上記機械的粉碎混合の処理雰囲気としては、アルゴンガスや窒素ガスに代表される不活性ガス雰囲気が好ましい。上記粉碎混合装置への生成物の付着を抑えるためにアルコール類を処理時に添加することもできる。添加するアルコールの量としては、1 重量%以上 10 重量%以下が好ましく、1 重量%以上 5 重量%以下がより好ましい。

【0052】

上記機械的粉碎混合装置の代表例である、ボールミルを使用した機械粉碎混合による非晶質相を有する金属粉末の調製では、ポット（容器）及びボールの材質、ボールの大きさ（直径）と数量、原料の量、粉碎混合速度、などの最適化が重要である。ポット及びボールの材質としては、硬いもの（高硬度）、高密度、熱伝導性が高いもの、であることが必要であり、好適なものとしてはステンレスチールなどが挙げられる。ボールの大きさは取り扱いが容易な範囲で小さいものが好ましい。上記各種のパラメーターが与える影響に関しては、ボールの運動量が合金化のために必要なエネルギーを与え、ボールとポット（容器）内壁の熱伝導と放熱速度が非晶質化に必要な冷却速度を与えられとされる。

【0053】

非晶質相を有する金属粉末の原料としては、前記グループ（a）、（b）、（c）、（d）のそれぞれの単体の元素を原料として用いても良く、前記グループ（a）、（b）、（c）、（d）の元素を組み合わせた合金を原料として用いても良い。原料の形状としては粉末形状が好ましい。

【0054】

結着剤としては、高分子材料が好ましく、電池の電解液に安定なポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンポリマーなどのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、ポリビニルアルコールなどの有機高分子材料がより好ましい。

【0055】

上記結着剤の電極材料層を占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持

するために、1～20重量%の範囲とすることが好ましく、2～10重量%の範囲とすることがより好ましい。

【0056】

導電補助材としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛構造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム、などが用いられる。当該導電補助材としては、例えば炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0～30重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状、などが挙げられ、より好ましくは、これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

【0057】

〔非晶質金属〕

電気化学反応でリチウムとの合金を形成する金属が、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さい。そのため、リチウム二次電池の負極に用いた場合は充放電での負極の電極材料層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ない二次電池を達成することが可能になる。

【0058】

金属粉末が非晶質相を含むかもしくは非晶質であるかは、以下の分析方法により確認することができる。

【0059】

X線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本来、結晶質のピークはシャープ出るのに対し、非晶質相を含有して来るとピークの半価幅が広がりブロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。また、X線回折分析の結果から計算される、ある原子からどれだけ隔たった点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数

である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きい離れた長距離での密度は小さくなる。

【0060】

電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズリングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

【0061】

さらに、示差走査熱量測定DSC (differential scanning calorimeter) 分析では、非晶質相を有した金属粉の加熱（例えばスズ合金であれば200℃から600℃程度の範囲）で結晶化による発熱ピークが観測される。

【0062】

非晶質相を有する金属粉末は、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Ca, Srのグループから選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、(d) メタロイド元素の、3グループの中から選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含むものとすることができる。

【0063】

また、非晶質相を有する金属粉末は、(a) Sn, Pb, Bi, Al, Ga, In, Tl, Zn, Be, Ca, Srのグループから選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0064】

また、非晶質相を有する金属粉末は、(d) メタロイド元素から選択される一種類以上の金属元素と、(b) 遷移金属元素、(c) 希土類金属元素、の2グループから選択される一種類以上の金属元素と、を含有する合金を含むものとすることができる。

【0065】

また、非晶質相を有する金属粉末は、(d)メタロイド元素から選択される二種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0066】

また、非晶質相を有する金属粉末は、前記グループ(a)、(b)、(c)、及び(d)から選択される差種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0067】

更に、非晶質相を有する金属粉末は、前記(a)、(b)、(c)、及び(d)の異なるグループから選択される三種類以上の金属元素を含有する合金を含むものとすることができる。

【0068】

原子のサイズの異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。上記2元素の原子サイズは12%以上異なるのが好ましい。さらに、原子のサイズの異なる3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡張を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0069】

前記遷移金属元素(グループ(b))は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Wから選択される元素であることが好ましい。

【0070】

前記希土類金属元素(グループ(c))は、La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選択される元素であることが好ましい。

【0071】

前記メタロイド(グループ(d))は、B, C, Si, P, Ge, As, Se, Sb, Teから選択される元素を含有することが好ましい。

【0072】

非晶質相を有する金属粉末は、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素の少なくとも2元素を含有するものとしてすることができる。

【0073】

非晶質相を有する金属粉末は、Sn, Si, Al, Zn, Mgから選択される1元素とCo, Ni, Fe, Cuから選択される1元素とC, B, Pから選択される少なくとも3元素を含有するものとしてすることができる。

【0074】

より具体的な、電気化学的なりチウム析出反応でリチウム元素と合金化する、非晶質相を有する金属としては、前記元素のグループ(a)より選択したSn、前記元素のグループ(d)より選択したSi、Ge、前記元素のグループ(b)より選択したCo, Ni, Fe, Cuから構成される、Sn-Co合金, Sn-Ni合金, Sn-Fe合金, Sn-Cu合金、Sn-Si合金, Sn-Ge合金, Si-Co合金, Si-Ni合金, Si-Fe合金, Si-Cu合金, などが挙げられる。

【0075】

さらに、上記2種類の元素に前記元素のグループ(d)より選択したC, P, Bの中の1元素加えた3種類の元素から構成される。非晶質相を有する金属としては、Sn-Co-C合金, Sn-Ni-C合金, Sn-Fe-C合金, Sn-Cu-C合金, Sn-Si-C合金, Sn-Ge-C合金, Si-Co-C合金, Si-Ni-C合金, Si-Fe-C合金, Si-Cu-C合金, Sn-Co-P合金, Sn-Ni-P合金, Sn-Fe-P合金, Sn-Cu-P合金, Sn-Si-P合金, Sn-Ge-P合金, Si-Co-P合金, Si-Ni-P合金, Si-Fe-P合金, Si-Cu-P合金, Sn-Co-B合金, Sn-Ni-B合金, Sn-Fe-B合金, Sn-Cu-B合金, Sn-Si-B合金, Sn-Ge-B合金, Si-Co-B合金, Si-Ni-B合金, Si-Fe-B合金, Si-Cu-B合金, などが挙げられる。

【0076】

また、さらに非晶質相を有する金属は、前記元素のグループより選択される4種類以上の元素から構成されていても良い。

【0077】

前記非晶質相を有する金属を構成する元素の比率としては、以下の範囲が好ましい。

【0078】

非晶質相を有する金属に含まれる、電気化学的にリチウムと合金化するグループ(a)の金属元素もしくはグループ(d)の内、Si, Geの元素の比率は、20原子%から80原子%の範囲が好ましく、30原子%から70原子%の範囲がより好ましい。

【0079】

非晶質相を有する金属に含まれる、グループ(b)の遷移金属元素及びグループ(c)の希土類元素の含有量は、20原子%から80原子%の範囲が好ましく、30原子%から70原子%の範囲がより好ましい。

【0080】

非晶質相を有する金属に含まれる、Si, Geを除いたグループ(d)のメタロイド元素の含有量は、30原子%以下が好ましく、20原子%以下がより好ましく、10原子%以下がさらに好ましい。

【0081】

金属結合半径、あるいはvan der Waals半径等から計算される原子のサイズが10%ないし12%以上異なる元素を2種類以上使用することで、非晶質化は起こりやすくなる。さらに、3元素以上を使用することでパッキング密度があがり、原子の拡散を容易でなくすることによって非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易に起こりやすくなる。

【0082】

原子サイズの小さなC, P, Bの元素の他にもO, Nの原子サイズの小さな元素を入れることによって上記金属元素間の隙間を減少させ、さらに原子の拡散を容易でなくすることができ非晶質状態がより安定になり、非晶質化がさらに容易

に起こりやすくなる。前記本発明を形成する金属粉末の調製を酸素の含有された雰囲気下で行うことによって、酸素を含有させ、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。

【0083】

Sn, Alに代表される前記グループ(a)及びSi, Geなどの金属元素の電極材層中の濃度は、電極構造体の中心部の集電体付近では低く、二次電池の電極として使用した場合の電解質と接する側で高く、濃度勾配があるのが好ましい。これによって、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮に起因する集電体と電極材料層との界面でのはがれを抑制することがさらに可能になる。

【0084】

さらに、前記合金が、Li元素を2%以上30%以下含有することが好ましく、5%以上10%以下含有することがより好ましい。前記合金が、Li元素を含有することによって、前記合金を負極に用いたリチウム二次電池を作製した場合には、充放電時のリチウムの不可逆量も低減することができる。また、前記合金が、N, S, Se, Teから選択される一種類以上の元素を1%以上30%以下含有することも好ましい。N, S, Se, Te元素を含有することで、リチウム二次電池の負極に用いた場合、充放電時の負極の電極材料層の膨張収縮をさらに抑制することが可能になる。上記Li, N, S, Se, Teの合金への添加は、合金調製時又は調製後に、Li-Alなどの各種リチウム合金、チッ化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムの混合することによって、可能である。

【0085】

非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブロードとなる。前記非晶質相を有する金属は、 2θ に対する回折強度のX線回折チャートの主ピークの半価幅が、 0.2° 以上であることが好ましく、 0.5° 以上であることがより好ましく、 $1.$

0° 以上あることがさらに好ましい。

【0086】

特に、金属スズ、もしくはスズ-リチウム合金をリチウム電池の負極に用いた場合、スズ1原子当たり最大4.4のリチウム原子を取り込ますことが知られており、単位重量あたりの理論容量は、 790 Ah/kg であり、グラファイトの 372 Ah/kg よりも、2倍以上理論的に高容量化できるが、二次電池にした場合の充放電サイクル寿命が短く実用化されていない。しかし、本発明での一例としてスズ合金の非晶質相を有する金属粉末からなる電極材料層を最適に調製することで、このような理論的に高い容量を実用化でき、更に充放電サイクル寿命や良好な放電特性などの他の性能についても共に向上させることができる。

【0087】

〔非晶質相を有する金属粉末〕

前述したように主材としての粒子の平均粒径を、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御することが好ましい。このような平均粒径の粒子からなる層を板状集電体上に良好に形成することができる。さらに平均粒径を $1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0088】

〔結晶子の大きさ〕

非晶質相を含む金属粉末の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での結晶子の大きさを、好ましくは 500 \AA （オングストローム）以下の範囲に、より好ましくは 200 \AA 以下の範囲に、さらに好ましくは 100 \AA 以下の範囲に制御することがより好ましい。このように微細な結晶粒のものをを用いることによって、充放電時の電気化学反応をより円滑にすることができ、充電容量を向上できる、また、充放電時のリチウムの出入りによって生じる歪みを小さく抑えて、サイクル寿命を伸ばすことが可能になる。

【0089】

尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源に $\text{CuK}\alpha$ を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

$L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$ (Scherrerの式)

L_c : 結晶子の大きさ

λ : X線ビームの波長

β : ピークの半価幅 (ラジアン)

θ : 回折線のブラッグ角

【0090】

〔非晶質相の割合〕

前記非晶質相を有する金属粉末を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲気下で、600℃以上の温度で熱処理して結晶化したものから得られるX線回折ピーク強度を結晶質100% (強度 I_c) とすることで、非晶質相の割合を求めることができる。

【0091】

前記非晶質相を有する金属粉のX線回折ピーク強度を I_a とすると非晶質相の割合は $(1 - I_a / I_c) \times 100\%$ である。

【0092】

本発明では非晶質の割合は30%以上あることが好ましく、50%以上あることがより好ましい。

【0093】

〔非晶質相を有する金属粉末の好ましい比表面積〕

非晶質相を有する金属粉末をリチウムに次電池の負極材料として用いる場合、充電時に析出するリチウムとの反応性を高め、均一に反応させるように、非晶質相を有する金属粉末は取り扱いが容易で電子伝導が低下して電極を形成した場合の電極のインピーダンスが高くない程度に、また、電極材料層を形成しやすい程度に、粒子径は細かく、比表面積も大きい方が電気化学反応を容易にする点で好ましい。

【0094】

前記金属粉末の比表面積は、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、さらには、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0095】

前記金属粉末の比表面積は、ガス吸着を用いたBET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で計測される。

【0096】

〔非晶質相を有する金属粉末の酸化抑制〕

粉末状の金属は、空気と反応して燃焼し酸化物になり易いが、前記金属粉末の表面を薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆することによって、金属粉末の酸化が進行するのを抑制することが可能になり、安定に保存することができる。上記酸化被膜で被覆する方法としては、金属粉末を調製後微量の酸素を導入して酸化被膜を形成する方法が挙げられる。また、金属粉末の調製を酸素を含有した雰囲気下で行うことによって、酸素を含有する金属粉末を調製する方法もある。この酸素を含有させることによって、非晶質化が容易にはなるが、酸素含有量が5重量%を超える量になると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合、リチウムを貯えた後リチウムを放出する時の非可逆量（放出できなくなるリチウム量）が多くなり負極材料として適さなくなる。酸化抑制は上記方法以外に、非晶質相を有する金属粉末の調製時に酸化防止剤を添加する方法もある。

【0097】

上記フッ化物被膜を形成する方法としては、金属粉末を調製後フッ化水素酸あるいはフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を含有する溶液に浸漬処理し形成する方法が挙げられる。

【0098】

薄い酸化被膜もしくはフッ化物被膜で被覆した金属粉末の、酸化元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素の含有量は、0.05重量%以上5重量%以下含有することが好ましい。さらに、酸素元素もしくはフッ素元素または酸素元素及びフッ素元素を0.1重量%以上3重量%以下含有することが好ましい。またさらに、金属粉末含有の少量元素の酸素元素もしくはフッ素元素が金属粉末表面に偏在することが好ましい。

【0099】

酸素濃度の測定法方の一例としては、黒鉛ルツボで試料を加熱し、試料中の酸

素を一酸化炭素に変換して熱伝導度検出器で検出する方法が挙げられる。フッ素濃度は、試料を加熱し、試料を酸などに溶解した後、プラズマ発光分析などの分析手法で測定される。

【0100】

〔二次電池〕

図2は、本発明の二次電池（リチウム二次電池）の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体である負極202と正極203が、イオン伝導体（電解質）204を介して対向し電池ハウジング（ケース）207内に収容され、負極202、正極203は、夫々負極端子205、正極端子206に接続している。

【0101】

本発明では、例えば図1（a）もしくは（b）に示すような電極構造体を負極202に用いることによって、負極202は充電時にリチウムと合金化しても膨張が少ない非晶質相を有する金属からなっているために、充放電を繰り返しても、電池ハウジング207内での膨張収縮が少なく、膨張収縮による電極材料層（充電時にリチウムを保持する層）の疲労破壊が小さく、充放電サイクル寿命の長い二次電池を作ることが可能になる。さらに、非晶質相を有し、結晶子サイズが小さい金属は電気化学的にリチウムとより均一に合金化され、放電時のリチウムの放出もスムーズに行われることによって、良好な放電特性が得られる。

【0102】

（負極202）

前述した本発明のリチウム二次電池の負極202は、前述した本発明の電極構造体102に用いるものが同様に使用できる。

【0103】

（正極203）

前述した本発明の電極構造体を負極に用いたリチウム二次電池の対極となる正極203は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から形成された層と集電体から成る。さらに該正極活物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト

材となる正極活物質と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

【0104】

リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d殻あるいはf殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Auが好適に用いられる。

【0105】

上記正極活物質（正極材料）もインターカレートするリチウムイオンの量（すなわち蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活物質は前記負極を構成する非晶質相を有した金属と同様にX線回折結果とScherrerの式から計算される結晶子サイズは500Å（オングストローム）以下の範囲であることが好ましく、200Å以下の範囲であることがより好ましい。負極材料の金属同様（回折角 2θ に対するX線回折強度の）X線回折チャートの 2θ に対する主ピークの半価幅が 0.2° 以上であることが好ましく、 0.5° 以上であることがより好ましい。

【0106】

上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに結着材としては、前述した本発明の電極構造体（102）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電体の材料としてはアルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチールなどが挙げられる。集電体の形状としては電極構造体（102）に用いる集電体の形状と同様なものが使用できる。

【0107】

(イオン伝導体 204)

本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質、などのリチウムイオンの伝導体を使用できる。

【0108】

本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

【0109】

支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等の酸、リチウムイオン (Li^+) とルイス酸イオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph:フェニル基)) からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0110】

上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

【0111】

上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0112】

電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨張するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

【0113】

前記セパレータは、二次電池内で負極202と正極203の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0114】

セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはミクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

【0115】

(電池の形状と構造)

本発明の二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体やシート形の電池は複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

【0116】

以下では、図3、図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、基本的には図2と同様な構成で、負極、正極、電解質・セパレータ、電池ハウジング、出力端子を有する。

【0117】

図3、図4において、301と403は負極、303と406は正極、304と408は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、305と409は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、302と407はイオン伝導体、306と410はガスケット、401は負極集電体、404は正極集電体、411は絶縁板、412は負極リード、413は正極リード、414は安全弁である。

【0118】

図3に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極303と負極材料層を備えた負極301が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体302を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶305内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ304により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット306が配置されている。

【0119】

図4に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体404上に形成された正極（材料）層405を有する正極と、負極集電体401上に形成された負

極（材料）層 402 を有した負極 403 が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体 407 を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極 406 内に収容されている。また、当該負極缶 406 の開口部側には正極端子としての正極キャップ 409 が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット 410 が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板 411 を介して正極キャップ側と隔てられている。正極 406 については正極リード 413 を介して正極キャップ 409 に接続されている。又負極 403 については負極リード 412 を介して負極缶 408 と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁 414 が設けられている。

【0120】

前述したように負極 301 の活物質層、負極 403 の活物質層 402 に、前述した本発明の粉末材料からなる層を用いる。

【0121】

以下では、図 3 や図 4 に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

【0122】

(1) 負極 (301, 403) と成形した正極 (303, 406) の間に、セパレータ (302, 407) を挟んで、正極缶 (305) または負極缶 (408) に組み込む。

【0123】

(2) 電解質を注入した後、負極キャップ (304) または正極キャップ (409) とガスケット (306, 410) を組み立てる。

【0124】

(3) 上記 (2) を、かしめることによって、電流は完成する。

【0125】

なお、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0126】

上述のような二次電池を構成する部材について説明する。

【0127】

(絶縁パッキング)

ガスケット(306, 410)の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図3と図4のように絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図4の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0128】

(外缶)

電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶(305, 408)、及び負極キャップまたは正極キャップ(304, 409)から構成される。外缶の材料としては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0129】

図3では正極缶(305)が、図4では負極缶(408)が電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0130】

(安全弁)

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0131】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限

定されるものではない。

【0132】

〔非晶質相を有する金属材料の調製例〕

実施例 1

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 0.5 ~ 1.0 ミクロンのニッケル粉末を元素比 35 : 65 で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 1 時間混合して Sn-Ni 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 5 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 1.07° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 125 Å (オングストローム) であった。

【0133】

実施例 2

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1 ~ 3 ミクロンのコバルト粉末を元素比 35 : 65 で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 1 時間混合して Sn-Co 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前と処理後の X 線回折チャートは図 6 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 0.87° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。また、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 112 Å であった。

【0134】

上記操作で得られた金属粉末の BET 法による比表面積測定の結果は 1.9 m

² / g であった。また、この金属酸化物の酸素含有量は 1.1 重量% であった。

【0135】

実施例 3

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1~4 ミクロンの銅粉末を元素比 35 : 65 で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 1 時間混合して Sn-Cu 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の K α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 7 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 0.53° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0136】

また、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 123 Å であった。

【0137】

実施例 4

平均粒径 30 ミクロンのマグネシウム-ニッケル合金 (Mg₂Ni) 粉末、平均粒径 0.5~1.0 ミクロンのニッケル粉末を元素比 50 : 50 で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合して Mg-Ni 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の K α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 8 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。

【0138】

Mg₂Ni に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 45.1^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.22° であるが、処理後では 7.01° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0139】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算

出される結晶子サイズは 16.4 \AA であった。

【0140】

実施例 5

平均粒径 $2 \sim 3$ ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 $0.5 \sim 1.0$ ミクロンのニッケル粉末を元素比 $50 : 50$ で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 1 時間混合して Si-Ni 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 9 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。 Si に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 28.4^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.12° であるが、処理後では 0.94° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0141】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 93 \AA であった。

【0142】

実施例 6

平均粒径 10 ミクロンのスズービスマス合金粉末 ($\text{Sn} : \text{Bi} = 73 : 27$ 元素比)、平均粒径 $1 \sim 3$ ミクロンのコバルト粉末を元素比 $60 : 40$ で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合して Sn-Bi-Co 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 10 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。 Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.17° であるが、処理後では 0.23° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0143】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 431 \AA であった。

【0144】

実施例 7

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1～3 ミクロンの金属コバルト粉末、平均粒径 2～3 ミクロンのグラファイト粉末を元素比 40 : 50 : 10 混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合して Sn-Co-C 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 11 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 1.03° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0145】

X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 99 Å であった。

【0146】

上記操作で得られた金属粉末の BET 法による比表面積測定結果は、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また得られた金属粉末の酸素含有量は 1.1 重量% であった。

【0147】

実施例 8

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1～3 ミクロンのコバルト粉末、平均粒径 1～3 ミクロンの窒化リチウム粉末を元素比 40 : 50 : 10 で混合し、遊星ボールミル装置にて加速度 17 G で 2 時間混合して Sn-Co-Li-N 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 12 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。Sn に起因する X 線回折チャートの主ピーク ($2\theta = 32.0^\circ \pm 1.0^\circ$) の半価幅は、処理前では 0.10° であるが、処理後では 1.10° となった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0148】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 92 Å であった。

【0149】

実施例 9

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1～3 ミクロンの金属コバルト粉末、平均粒径 2～3 ミクロンの黒鉛粉末、平均粒径 100～200 ミクロンの Li-Al 合金 (Li/Al=1:1) を元素比 33.7:44.8:4.7:16.8 で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度 17 G で 3 時間混合して Sn-Co-Li-Al-C 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の K α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 13 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前は X 線回折チャートには Sn に起因する半価幅 0.10° の $2\theta = 32.0^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 1.79° の $2\theta = 43.7^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0150】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 64 Å であった。

【0151】

実施例 10

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1～3 ミクロンの金属コバルト粉末、平均粒径 2～3 ミクロンの黒鉛粉末、平均粒径 200 メッシュ以下の金属マグネシウム粉末を元素比 35.6:47.5:4.9:12.0 で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度 17 G で 3 時間混合して Sn-Co-Mg-C 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の K α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 14 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前は X 線回折チャートには Sn に起因する半価

幅 0.10° の $2\theta = 32.0^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 2.31° の $2\theta = 43.3^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0152】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは 50 \AA であった。

【0153】

実施例1.1

平均粒径3ミクロンの金属アルミニウム粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末を元素比60:40で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度17Gで1時間混合してAl-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuの $K\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図15に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはAlに起因する半価幅 0.16° の $2\theta = 38.3^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 1.16° の $2\theta = 44.2^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0154】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは 100 \AA であった。

【0155】

実施例1.2

平均粒径325メッシュ以下の金属インジウム粉末、平均粒径1～3ミクロンの金属コバルト粉末を元素比33.3:66.7で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度17Gで1時間混合してIn-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuの $K\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図16に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはInに起因する半価幅 0.11° の $2\theta = 32.8^\circ$ の

主ピークは、処理後には半価幅 2.40° の $2\theta = 44.0^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0156】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは 48 \AA であった。

【0157】

実施例13

平均粒径 200 \AA の金属亜鉛粉末、平均粒径 $1\sim 3\text{ \AA}$ の金属コバルト粉末を元素比 $42.9:57.1$ で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度 17 G で2時間混合してZn-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuの $K\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図17に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはZnに起因する半価幅 0.11° の $2\theta = 43.1^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 1.25° の $2\theta = 44.6^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0158】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式から算出される結晶子サイズは 90 \AA であった。

【0159】

実施例14

平均粒径 $100\sim 200\text{ \AA}$ のLi-Al合金(Li/Al=1:1)、平均粒径 $1\sim 3\text{ \AA}$ の金属コバルト粉末を元素比 $42.9:57.1$ で混合し、遊星ボールミル装置にてアルゴンガス雰囲気中加速度 17 G で1時間混合してLi-Al-Co合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元にCuの $K\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後のX線回折チャートは図18に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前はX線回折チャートにはLi-AlとCoに起因する半価幅 0.23° の $2\theta = 47.4^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅

1. 18° の $2\theta = 44.6^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0160】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 99 \AA であった。

【0161】

実施例 15

平均粒径 $2\sim 3$ ミクロンのシリコン粉末、平均粒径 $1\sim 4$ ミクロンの金属銅粉末を元素比 $50:50$ で混合し、遊星ボールミル装置にて窒素ガス雰囲気中加速度 17 G で 2 時間混合して Si-Cu 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。遊星ボールミル処理前後の X 線回折チャートは図 19 に示した。遊星ボールミル処理によって、半価幅が広がったピークが発現していることが分かる。処理前は X 線回折チャートには Si に起因する半価幅 0.12° の $2\theta = 28.4^\circ$ の主ピークは、処理後には半価幅 2.06° の $2\theta = 44.7^\circ$ の主ピークの物質に変化した。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0162】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 57 \AA であった。

【0163】

実施例 16

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 $1\sim 3$ ミクロンの金属コバルト粉末を元素比 $66.5:33.5$ で混合し、アルゴンガス雰囲気中で熔融し、急冷法にて平均粒径 7 ミクロンの Sn-Co 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の $K\alpha$ 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。X 線回折チャートは図 20 に示した。得られた金属粉末の X 線回折チャートの $2\theta = 31.9^\circ$ の主ピークの半価幅は、 0.27° で、元の金属スズと金属コバルトの主ピークの半価幅より幅広いものであった。半価幅が広いピークは、非晶質相を有していることを示している。

【0164】

X線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズは 356 Å であった。

【0165】

なお、実施例 1 から実施例 16 の操作で得られた金属粉末の反射高速電子線回折 (RHEED) の測定ではいずれもディフューズリングパターンを示した。

【0166】

〔電極構造体の作製例〕

実施例 17

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0167】

実施例 1 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0168】

リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価

得られた上記電極構造体をカソードとして、リチウム金属をアノードとして、電解液に 1 M (モル/リットル) の四フッ化ホウ酸リチウム LiBF_4 のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの 1 : 1 混合溶液を用いて、カソード電流密度 2 mA/cm^2 で 1.5 時間通電して、カソードへリチウム金属析出 (挿入反応) による合金化を行い、 1 mA/cm^2 で 1.2 V (v. s. Li/Li^+) まで溶出 (脱離反応) を行い、電極構造体の材料層の厚みの増加を測定してリチウムの挿入脱離後の膨張の割合を評価した。

【0169】

実施例 18

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0170】

実施例2で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0171】

リチウムとの電気化学的な挿入脱離による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0172】

実施例19

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0173】

実施例3で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0174】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0175】

実施例20

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0176】

実施例4で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水

を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0177】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0178】

実施例21

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0179】

実施例5で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0180】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0181】

実施例22

本例では、図1に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0182】

実施例6で得られた金属粉95重量%に、結着剤として2.5重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が40ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0183】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0184】

実施例 23

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0185】

実施例 7 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0186】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0187】

実施例 24

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0188】

実施例 8 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0189】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の

程度を評価した。

【0190】

実施例 25

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0191】

実施例 9 で得られた金属粉 95 重量%に、結着剤として 2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極材料層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0192】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0193】

実施例 26

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 10 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0194】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0195】

実施例 27

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 11 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0196】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0197】

実施例 28

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 12 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0198】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0199】

実施例 29

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 13 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0200】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0201】

実施例 30

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 14 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0202】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0203】

実施例 31

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 15 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0204】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0205】

実施例 32

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に替えて実施例 16 で得られた金属粉を使用して、実施例 25 と同様な操作で電極構造体を作製した。

【0206】

また、得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0207】

実施例 33

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末、平均粒径 1 ~ 3 ミクロンのコバルト粉末、平均粒径 2 ミクロンの黒鉛粉末を元素比 40.4 : 53.9 : 5.6 で混合し、高速に公転と自転する多数枚のリング状粉碎媒体から成り、ケーシングとこの攪拌媒体との間で原料に圧縮力を与えてすりつぶす粉碎機で、窒素ガス雰囲気 で 1500 rpm の回転数で 1 時間処理し、ついで遊星ボールミル装置にて加速度 17.5 G で 1 時間混合して Sn-Co-C 合金粉末を得た。得られた金属粉末を、線元に Cu の K α 線を用いた広角 X 線回折分析を行った。粉碎混合処理前と処理後の X 線回折チャートは図 25 に示した。粉碎混合処理によって、ピークの無い非晶質の X 線回折チャートに変化した。また、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズはピークが存在しなかったため計算不能であった。反射高速電子線回折 (RHEED) 測定の結果では、ハローパターンが得られた。BET 法による比表面積測定を行った結果は、9.5 m² / g であった。酸素含有量の測定結果は 2.8 重量% であった。また、光学式粒度分布計の測定結果では、メジアン径は 9.6 μ m であった。

【0208】

実施例 25 において、実施例 9 で得られた金属粉に代えて上記非晶質 Sn-Co-C 合金粉末を使用して電極を作製した。

【0209】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0210】

実施例 34

シリコンと金属ニッケルのターゲットを使用して、スパッタリング装置にて、18ミクロン厚の銅箔の上にシリコン-ニッケル合金層を形成した電極構造体を得た。得られた合金層を、線元にCuのK α 線を用いた広角X線回折分析を行った結果、ほとんどピークが観察されないX線回折チャートが得られた。なお、シリコン-ニッケル合金層は、1ミクロン厚であった。

【0211】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0212】

実施例 35

電極材料層の集電体との界面のスズ元素の濃度を低くするために、洗浄した厚み18ミクロンの銅箔上に、まず実施例 1 で得られた金属粉末に、平均粒径0.5~1.0ミクロンのニッケル微粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で47.5:47.5:2.5混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、銅箔の両側に塗布乾燥して第一の電極材料層を形成した。

【0213】

更に、実施例 1 で得られた金属粉末に、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で95:2.5:2.5混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、第一の電極材料層の上にスズ元素濃度の高い第二層を設け、塗布乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形して、片側の電極材料層が50ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0214】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0215】

参考例 1

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0216】

平均粒径 10 ミクロンの金属スズ粉末 95 重量%に、2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。なお、上記原料に使用した金属スズの一部を取り X 線回折分析の結果の X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式から算出される結晶子サイズ 898 Å (オングストローム) であった。

【0217】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0218】

参考例 2

本例では、図 1 に示した断面構造の電極構造体を作製した。

【0219】

平均粒径 30 ミクロンのマグネシウム-ニッケル合金 (Mg_2Ni) 粉末 95 重量%に、2.5 重量%のカルボキシメチルセルロース、2.5 重量%のポリビニルアルコールに、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0220】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17と同様にしてリチウム合金化時の膨張の

程度を評価した。

【0221】

参考例 3

平均粒径 2～3 ミクロンのシリコン粉末に、平均粒径 0.5～1.0 ミクロンのニッケル微粉末と、結着剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、をそれぞれ重量比で 47.4 : 47.5 : 2.5 : 2.5 混合して、イオン交換水を加え、ペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布し乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側の電極層が 40 ミクロン厚の電極構造体を作製した。

【0222】

リチウムとの電気化学的な合金化による膨張評価

得られた上記電極構造体を実施例 17 と同様にしてリチウム合金化時の膨張の程度を評価した。

【0223】

参考例 4

アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み 18 μm の銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、カソードとアノード間を 6 cm とし、下記組成の硫酸銅の添加をしない電解液中、液温 25℃ で、攪拌を行いながら、カソードとアノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、10 mA/cm² とし、20 C/cm² 通電して、金属スズから構成される層 102 を形成した。

【0224】

なお、この時のカソードとアノード間の電圧は 1 V であった。

【0225】

(電解液組成)

硫酸第 1 スズ 40 g/l

硫酸 60 g/l

ゼラチン 2 g/l

溶媒は水を用いた。

【0226】

水洗した後に、 60 g/l 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を溶液中で、 60°C の液温で、60秒間、処理した後に、水洗し、 150°C で減圧乾燥し電極構造体を作製した。

【0227】

得られた金属スズから構成される電極材料層の厚みは40ミクロンであった。得られたメッキ層のX線回折ピークは、金属スズのピークであり、半価幅の狭い、結晶相であると判断できるものであった。

【0228】

下記表1に、実施例17～35で作製した電極構造体のリチウムの電気化学的挿入脱離時の電極構造体の膨張率の結果を示した。

【0229】

実施例17～19、実施例22～33、及び実施例35における膨張率は、参考例1の膨張率に対する比を、実施例20は参考例2の膨張率に対する比を、実施例21と実施例34は参考例3の膨張率に対する比を示した。

【0230】

表1より本発明の電極構造体を用いれば、膨張が抑えられることがわかった。

【0231】

【表1】

表1

| 実施例／参考例 | 膨張率の比 |
|------------|-------|
| 実施例17／参考例1 | 0.30 |
| 実施例18／参考例1 | 0.41 |
| 実施例19／参考例1 | 0.64 |
| 実施例20／参考例2 | 0.33 |
| 実施例21／参考例3 | 0.82 |
| 実施例22／参考例1 | 0.36 |
| 実施例23／参考例1 | 0.32 |
| 実施例24／参考例1 | 0.32 |
| 実施例25／参考例1 | 0.23 |
| 実施例26／参考例1 | 0.25 |
| 実施例27／参考例1 | 0.27 |
| 実施例28／参考例1 | 0.38 |
| 実施例29／参考例1 | 0.54 |
| 実施例30／参考例1 | 0.26 |
| 実施例31／参考例1 | 0.79 |
| 実施例32／参考例1 | 0.68 |
| 実施例33／参考例1 | 0.20 |
| 実施例34／参考例3 | 0.33 |
| 実施例35／参考例1 | 0.27 |

【0232】

〔二次電池の作製例〕

実施例36

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズ（13.9mmφ×50mm）

のリチウム二次電池を作製した。以下では、図4を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて負極の作製から説明する。

【0233】

(1) 負極403の作製手順

実施例17で作製した電極構造体を、所定の大きさに切断し、ニッケル線のリードをスポット溶接で上記電極に接続し、負極403を得た。

【0234】

(2) 正極406の作製

①酢酸リチウムと硝酸マンガン、1:2のモル比で混合しイオン交換水に溶解した水溶液を、350℃空気気流中に噴霧して分解反応させて、微粉末のリチウムマンガン酸化物を調製した。

②上記①で得られたリチウムマンガン酸化物をさらに、空気気流中で700℃で熱処理した。

③上記②において調製したリチウムマンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ビリニデン粉5wt%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペーストを作製した。

④上記③で得られたペーストを、厚み20μmのアルミニウム箔の集電体404の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリード413を超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極406を作製した。

【0235】

(3) 電解液の作製手順

①十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを、等量混合した溶媒を調製した。

②上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩(LiBF₄)を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用いた。

【0236】

(4) セパレータ407

厚み25ミクロンのポリエチレンの微孔セパレータを用いた。

【0237】

(5) 電池の組み立て

組み立ては、露点-50℃以下の水分を管理した乾燥雰囲気下で全て行った。

①負極403と正極406の間にセパレータ407を挟み、セパレータ／正極／セパレータ／負極／セパレータの構成になるようにうず巻き状に巻いて、チタンクラッドのステンレススチール材の負極缶408に挿入した。

②次いで、負極リード412を負極缶408の底部にスポット溶接で接続した。負極缶の上部にネッキング装置でくびれを形成し、ポリプロピレン製のガスケット410付の正極キャップ409に正極リード413をスポット溶接機で溶接した。

③次に、電解液を注入した後、正極キャップをかぶせ、かしめ機で正極キャップと負極缶をかしめて密閉し電池を作製した。

【0238】

尚、この電池は負極の容量を正極に比べて大きくした正極容量規制の電池とした。

【0239】

実施例37

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0240】

負極に実施例18で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0241】

実施例38

本例では、図4に示した断面構造AAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0242】

負極に実施例19で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0243】

実施例 39

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0244】

負極に実施例20で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0245】

実施例 40

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0246】

負極に実施例21で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0247】

実施例 41

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0248】

負極に実施例22で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0249】

実施例 42

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0250】

負極に実施例23で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0251】

実施例 43

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0252】

以下の操作で作製した正極を用いた点を除いて実施例42と同様の手順で二次電池を作製した。すなわち、負極材料と正極材料ともに非晶質相を有する材料を用いた。

【0253】

正極の作製は以下の手順で行った。

【0254】

(2) 正極 406 の作製

① 0.25M (モル/リットル) の過マンガン酸ナトリウム 1 水和物 ($\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 水溶液とフマル酸二ナトリウム水溶液を、 $\text{NaMnO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ が 10/3 のモル比になるように混合し攪拌の後、超音波照射して反応させた。

ついで、2.5M の硫酸水溶液を (先の原料の過マンガン酸ナトリウム 1 水和物に対してモル比で 1/4 となるように) 添加した。

② 上記①で得られた溶液を透析バックに入れてイオン交換水中で透析を行った。イオン交換水は随時新鮮なものに交換し、酸化マンガンのゾルを得た。

③ 上記②において調製した酸化マンガンゾルを 60℃ で乾燥させた後、150℃ で減圧乾燥し酸化マンガン粉を得た。ついで、得られた酸化マンガン粉をアルゴンガス雰囲気下で n-ブチル-リチウムの 2.5M n-ヘキサン溶液に浸漬し、酸化マンガンにリチウムを挿入しリチウム-マンガン酸化物を得た。

④ 得られたリチウム-マンガン酸化物を空気気流中で 450℃ で熱処理を施した。なお、熱処理したリチウム-マンガン酸化物の一部を取り X 線回折分析を行った結果、回折角に対する X 線回折強度のピークはブロードで非晶質相を含有していることが分かった。X 線回折チャートの 2θ に対する主ピークの半価幅は 5° 以上であった。

⑤上記④において調製したリチウムマンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉 3 wt (重量) % とポリフッ化ビリニデン粉 5 wt % を混合した後、N-メチルー2-ピロリドンを添加してペーストを作製した。

⑥上記⑤で得られたペーストを、厚み 20 ミクロンのアルミニウム箔の集電体 404 の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを 90 ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリード 413 を超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極 406 を作製した。

【0255】

実施例 4 4

本例では、図 4 に示した断面構造の AA サイズのリチウム二次電池を作製した。

【0256】

負極に実施例 2 4 で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例 3 6 と同様の手順で二次電池を作製した。

【0257】

実施例 4 5

本例では、図 4 に示した断面構造の AA サイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例 2 5 で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例 3 6 と同様の手順で二次電池を作製した。

【0258】

実施例 4 6

本例では、図 4 に示した断面構造 AA サイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例 2 6 で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例 3 6 と同様の手順で二次電池を作製した。

【0259】

実施例 4 7

本例では、図 4 に示した断面構造の AA サイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例 2 7 で作製した電極構造体を用いた点、及び以下の操作で作製した正極を用いた点を除いて実施例 3 6 と同様の手順で二次電池を作製した。すな

わち、負極材料と正極材料ともに非晶質層を有する材料を用いた。

【0260】

正極の作製は以下の手順で行った。

【0261】

正極406の作製

①酢酸リチウムと五酸化バナジウム V_2O_5 をモル比で1:1に混合し、遊星ボールミル装置にて加速度17.5Gの条件で2時間混合反応させて、リチウム-バナジウム酸化物を得た。得られたリチウム-バナジウム酸化物の一部を取りX線回折分析を行った結果、回折角に対するX線回折強度のピークはブロードで非晶質相を含有していることが分かった。

②上記①において調製したリチウム-バナジウム酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt(重量)%とポリフッ化ピリニデン粉5wt%を混合した後、N-メチル-2-ピロリドンを添加してペーストを作製した。

③上記②で得られたペーストを、厚み20ミクロンのアルミニウム箔の集電体404の両面に塗布乾燥した後、ロールプレス機で片側の正極活物質層の厚みを90ミクロンに調整した。さらに、アルミニウムのリード413を超音波溶接機で接続し、150℃で減圧乾燥して正極406を作製した。

【0262】

実施例48

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例28で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0263】

実施例49

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例29で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0264】

実施例50

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例30で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0265】

実施例51

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例31で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0266】

実施例52

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。負極に実施例32で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0267】

実施例53

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0268】

負極に実施例33で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0269】

実施例54

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0270】

負極に実施例35で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0271】

参考例5

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0272】

負極に参考例1で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0273】

参考例6

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0274】

負極に参考例2で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0275】

参考例7

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0276】

負極に参考例3で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0277】

参考例8

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

【0278】

負極に参考例4で作製した電極構造体を用いた点を除いて実施例36と同様の手順で二次電池を作製した。

【0279】

参考例9

本例では、図4に示した断面構造のAAサイズのリチウム二次電池を作製した。

以下のように作製した負極を用いた点を除いて実施例 36 と同様の手順で電池を作製した。すなわち、負極以外は実施例 36 と同じものを用いた。

【0280】

(負極の作製方法)

平均粒径 6 ミクロンのカーボン（グラファイト化メソフェーズ小球体）と結着剤のポリフッ化ビニリデン 10 重量%を混合し、N-メチル-2-ピロリドンとともに混練してペースト状に調製し、18 ミクロン厚の銅箔の両側に塗布した乾燥の後、ロールプレス機で加圧成形し、片側のカーボン層を $80\text{ }\mu\text{m}$ の厚み形成し、 150°C で減圧乾燥して負極を作製した。

【0281】

電池の性能評価

実施例 36 から実施例 54 で作製した電池と参考例 5 から参考例 7 で作製した電池の、充放電サイクル試験を行い、電池の単位体積当たりのエネルギー密度と、サイクル寿命についての評価を行った。

【0282】

充放電サイクル試験の条件は、先ず、正極活物質から計算される電気容量を基準として、 0.1 C （容量/時間の 0.1 倍の電流）の充放電と、10 分の休止時間からなるサイクルを 1 サイクルとした。充放電試験は、充電より開始し、上記条件で 3 サイクル行い、電池容量は 3 サイクル目の放電電気量とし、単位体積あたりのエネルギー密度 (Wh/L) については〔平均作動電圧 (V) \times 電池容量 (Ah)〕/電池体積 (L) の値にて評価した。

【0283】

更に、サイクル寿命は、正極活物質から計算される電気容量を基準として、 0.5 C （容量/時間の 0.5 倍の電流）の充放電と、10 分の休憩時間からなるサイクル 1 サイクルとして行い、電池容量の 60% を下回ったサイクル回数により評価した。

【0284】

尚、実施例 36 ～ 54、参考例 5 ～ 8 の電池の場合は充電のカットオフ電圧 4

． 5 V、放電のカットオフ電圧 2. 8 V に設定し、参考例 9 の電池の場合は充電のカットオフ電圧 4. 5 V、放電のカットオフ電圧 2. 5 V に設定した。

【0285】

下記表 2 に、実施例 36～54 と参考例 5～8 で作製したリチウム二次電池の体積当たりのエネルギー密度、およびサイクル寿命の結果を示した。尚、エネルギー密度に関する評価結果は、参考例 9 の電池のエネルギー密度を 1. 00 と規格化した値とした。また、サイクル寿命に関する評価結果、実施例 36～38、実施例 41～50、実施例 52～53 の電池においては、参考例 5 の電池を、実施例 39 は参考例 6 の電池を、実施例 40 と 51 は参考例 7 の電池を、それぞれ 1. 00 として規格化した値とした。

【0286】

【表 2】

表 2

| 実施例 | 参考例 9 に対する エネルギー密度比 | 参考例に対するサイクル寿命比 | |
|--------|------------------------|----------------|-------|
| | | サイクル寿命比 | 参考例 |
| 実施例 36 | 1.35 | 1.4 | 参考例 5 |
| 実施例 37 | 1.28 | 2.0 | 参考例 5 |
| 実施例 38 | 1.28 | 1.7 | 参考例 5 |
| 実施例 39 | 1.12 | 1.6 | 参考例 6 |
| 実施例 40 | 1.25 | 1.8 | 参考例 7 |
| 実施例 41 | 1.24 | 1.4 | 参考例 5 |
| 実施例 42 | 1.31 | 2.1 | 参考例 5 |
| 実施例 43 | 1.67 | 2.3 | 参考例 5 |
| 実施例 44 | 1.39 | 2.1 | 参考例 5 |
| 実施例 45 | 1.41 | 2.2 | 参考例 5 |
| 実施例 46 | 1.33 | 1.8 | 参考例 5 |
| 実施例 47 | 1.46 | 1.4 | 参考例 5 |
| 実施例 48 | 1.15 | 1.2 | 参考例 5 |
| 実施例 49 | 1.14 | 1.2 | 参考例 5 |
| 実施例 50 | 1.27 | 1.3 | 参考例 5 |
| 実施例 51 | 1.21 | 1.5 | 参考例 7 |
| 実施例 52 | 1.20 | 1.3 | 参考例 5 |
| 実施例 53 | 1.65 | 8.0 | 参考例 5 |
| 実施例 54 | 1.24 | 1.7 | 参考例 5 |
| 参考例 5 | 1.11 | 1.0 | |
| 参考例 6 | 1.05 | 1.0 | |
| 参考例 7 | 1.10 | 1.0 | |
| 参考例 8 | 1.51 | 1.0 | |
| 参考例 9 | 1.0 | — | |

【0287】

表 2 に示す結果より、本実施例の二次電池において、炭素材料（黒鉛構造炭素材料）を負極に用いた参考例 9 の二次電池よりも、高エネルギー密度化が可能であることがわかった。さらに、実施例 18 の電極構造体に貯えた後放出できるリ

チウム量の最大値を対極を金属リチウムにして定電圧でリチウムを挿入して定電流でリチウムを放出して計測した結果、参考例 9 に用いた炭素材の負極に比べて 2.5 倍以上の蓄電容量を有していることも分かった。

【0288】

また、本実施例の二次電池は、非晶質相を有さない金属を負極に用いた参考例 5～8 の電池に対して、1.4～8.0 倍サイクル寿命が向上することがわかった。

【0289】

更に、電極材料層において集電体との界面のスズ元素の濃度を低くした実施例 54 の電池は、濃度を低くしていない実施例 36 の電池よりも、サイクル寿命が 1.2 倍に向上することがわかった。

【0290】

更に、実施例 36～38 と参考例 8 で作製した電池における 0.1C の充放電時の 3 サイクル目の充放電曲線を図 21～24 に示した。

【0291】

参考例 8 の図 24 に示した放電曲線は、3 段であるのに比べ、実施例 36～38 の図 21～24 の放電曲線は滑らかであることが分かる。

【0292】

尚、実施例 47 を除き、実施例 36～54 では、正極材料（正極活物質）として、負極の性能を評価するために、リチウム－マンガン酸化物を使用した。しかし、これに限定されるものでなく、リチウム－ニッケル酸化物、リチウム－コバルト酸化物、リチウム－バナジウム酸化物、上記リチウム－遷移金属酸化物の遷移金属の一部を他の元素に置換した酸化物材料など、各種のリチウムインターカレーション化合物も採用できる。さらに、正極材料（活物質）に高容量でサイクル寿命の長い非晶質性材料を使用するのも好ましい。

【0293】

また、電解液に関しても、実施例 36～54 まで 1 種類のものを使用したか、本発明はこれに限定されるものではない。

【0294】

〔非晶質相を有する他の金属粉末材料の評価〕

本発明の電極構造体に用いる他の材料として、更に次の表3の材料を実施例1と同様の操作で調製し、X線回折分析を行ない、ピークの半価幅、結晶子サイズを算出した。

【0295】

【表 3】

表 3

| # | 合金粉末の 元素組成比 | 処理時間 (h) | 主ピークの 回折角 2θ deg. | 半価幅 deg. | 結晶子 サイズ Å |
|----|--|-------------|--------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | $\text{Sn}_{66.7}\text{Co}_{33.3}$ | 3 | 31.35 | 0.56 | 182 |
| 2 | $\text{Sn}_{59.7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{10.3}$ | 3 | 35.40 | 0.71 | 144 |
| 3 | $\text{Sn}_{60}\text{Co}_{40}$ | 3 | 35.32 | 0.88 | 115 |
| 4 | $\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.2}\text{Ni}_{9.9}$ | 3 | 35.37 | 0.85 | 120 |
| 5 | $\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Cu}_{9.2}$ | 3 | 35.26 | 0.64 | 159 |
| 6 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.1}\text{Ti}_{10}$ | 3 | 35.37 | 0.88 | 115 |
| 7 | $\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{31.3}\text{Zr}_{8.6}$ | 3 | 35.38 | 0.72 | 141 |
| 8 | $\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{30.2}\text{Nb}_{9.8}$ | 3 | 35.29 | 0.24 | 424 |
| 9 | $\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Mo}_{9.2}$ | 3 | 35.32 | 0.57 | 177 |
| 10 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{Ag}_{9.9}$ | 3 | 35.32 | 0.59 | 173 |
| 11 | $\text{Sn}_{52.6}\text{Co}_{26.5}\text{Mg}_{20.9}$ | 3 | 35.41 | 0.60 | 169 |
| 12 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{C}_{9.9}$ | 3 | 35.35 | 0.53 | 193 |
| 13 | $\text{Sn}_{46.8}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$ | 3 | 35.26 | 0.41 | 248 |
| 14 | $\text{Sn}_{55.9}\text{Co}_{2.81}\text{Ni}_{12.0}\text{P}_{4.0}$ | 3 | 35.34 | 0.71 | 144 |
| 15 | $\text{Sn}_{55.2}\text{Co}_{27.8}\text{Fe}_{11.7}\text{P}_{5.3}$ | 3 | 35.66 | 0.73 | 140 |
| 16 | $\text{Sn}_{2.0}\text{Fe}$ | 5 | 31.98 | 0.33 | 297 |
| 17 | $\text{SnFe}_{3.0}\text{C}$ | 5 | 44.77 | 1.31 | 89 |
| 18 | $\text{Sn}_{33.6}\text{Co}_{44.9}\text{C}_{4.7}\text{Li}_{16.8}\text{Al}_{16.8}$ | 1 | 43.71 | 1.79 | 64 |
| 19 | $\text{Sn}_{35.6}\text{Co}_{47.4}\text{C}_{5.0}\text{Mg}_{12.0}$ | 1 | 43.34 | 2.31 | 50 |
| 20 | $\text{Al}_{60}\text{Co}_{40}$ | 1 | 44.25 | 1.16 | 100 |
| 21 | $\text{In}_{42.9}\text{Co}_{57.1}$ | 1 | 43.98 | 2.40 | 48 |
| 22 | $\text{Zn}_{42.9}\text{Co}_{57.1}$ | 1 | 42.62 | 1.25 | 90 |
| 23 | $\text{Li}_{42.9}\text{Al}_{42.9}\text{Co}_{57.1}$ | 1 | 44.62 | 1.18 | 99 |
| 24 | $\text{Si}_{42.9}\text{Cu}_{57.1}$ | 1 | 44.67 | 2.06 | 57 |

【0296】

表 3 の代表的金属粉末 # 3, # 4, # 14, # 15, # 16, # 17 の粉碎混合処理前後の X 線回折チャートを、図 26 から図 31 に示した。これらの図から

、処理後においては、ブロードな回折ピークとなっているのが理解される。また、表3の金属粉末の反射高速電子線回折（RHEED）測定の結果では、いずれもディフューズリングパターンが得られた。X線回折チャート及び反射高速電子線回折の結果から、表3の金属粉末材料は非晶質相を有していることが確認された。

【0297】

また、図32に本発明の電極構造体に用いる金属粉末の代表例として先の実施例7の混合粉碎処理後に得られた金属粉末の原子からの距離に対する動径分布関数を示した。長距離秩序性が無いことがこの図より理解される。本発明に用いた金属粉末の動径分布関数はいずれも図32と同様に長距離秩序性が無いものが得られた。

【0298】

さらに、上記表3の材料の中の何種類かの材料を用いて実施例17と同様の操作にて電極を形成した。この電極を図3のコイン型電池の正極303として、負極301にリチウム箔、微孔性ポリプロピレンフィルムとポリプロピレン不織布（セパレーター）に実施例20と同じ電解液を保持させてイオン伝導体302として用いて、電池を作製し、0ボルトから2ボルトの間で充放電を繰り返し、各種金属粉末から成る電極が電気化学的に貯蔵し放出したリチウム量に、相当する電気量を測定し、金属粉末から成る電極層の重量当りの容量を計算した。なお、この容量は、繰り返し回数3回目を代表値として採用した。各種金属粉末から成る電極層の重量当りの容量を表4にまとめて示した。

【0299】

【表4】

表4

| # | 合金粉末の元素組成比 | 電極層重量当りの容量mAh/g |
|----|--|-----------------|
| 2 | $\text{Sn}_{52.7}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{10.3}$ | 490 |
| 3 | $\text{Sn}_{60}\text{Co}_{40}$ | 520 |
| 4 | $\text{Sn}_{60}\text{Co}_{30.2}\text{Ni}_{9.9}$ | 280 |
| 5 | $\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Cu}_{9.2}$ | 420 |
| 6 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.1}\text{Ti}_{10}$ | 470 |
| 7 | $\text{Sn}_{62.1}\text{Co}_{31.3}\text{Zr}_{6.6}$ | 410 |
| 8 | $\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Nb}_{9.8}$ | 470 |
| 9 | $\text{Sn}_{60.4}\text{Co}_{30.4}\text{Mo}_{9.2}$ | 470 |
| 10 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{Ag}_{9.9}$ | 440 |
| 12 | $\text{Sn}_{59.9}\text{Co}_{30.2}\text{C}_{9.9}$ | 550 |
| 13 | $\text{Sn}_{46.6}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$ | 700 |

【0300】

現在市販されているリチウムイオン電池の負極材料で黒鉛の理論容量が372mAh/g程度であり、黒鉛から成る電極層の重量当りの容量は300mAh/g程度であるので、本発明の表4に示した#4を除く材料が如何に高い容量値を有しているか理解される。さらに、表3に示した材料を使用して実施例17と同様にして電極構造体を作製し、実施例36と同様にして電池を構成して電池の性能を評価したところ、表2の実施例の電池とほぼ同等の性能を示した。

【0301】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、リチウムの酸化反応とリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池において、負極が充放電サイクルを繰り返すと電極が膨張して集電能が低下し充放電サイクル寿命が伸びないという問題を解決できる電極構造体を提供される。ひいては、サイクル寿命の長い、放電曲線のなだ

らかな、高容量、高エネルギー密度の二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の電極構造体の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図 2】

本発明の二次電池構成の一例を示す概略断面構成図である。

【図 3】

単層式偏平型電池の構造を示す断面図である。

【図 4】

スパイラル式円筒型電池の構造を示す断面図である。

【図 5】

本発明の実施例 1 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 6】

本発明の実施例 2 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 7】

本発明の実施例 3 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 8】

本発明の実施例 4 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 9】

本発明の実施例 5 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 10】

本発明の実施例 6 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 11】

本発明の実施例 7 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 12】

本発明の実施例 8 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 13】

本発明の実施例 9 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 14】

本発明の実施例 10 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 15】

本発明の実施例 11 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 16】

本発明の実施例 12 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 17】

本発明の実施例 13 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 18】

本発明の実施例 14 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 19】

本発明の実施例 15 の遊星ボールミル処理をする前後の金属粉末の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 20】

本発明の実施例 16 の急冷法によって得られた金属粉末の XRD 回折チャート

を示す図である。

【図 2 1】

本発明の実施例 3 6 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 2】

本発明の実施例 3 7 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 3】

本発明の実施例 3 8 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 4】

本発明の参考例 8 で作製した電池の充放電曲線を示す図である。

【図 2 5】

本発明の実施例 3 3 の電極構造体の作製に使用した金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 2 6】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 3 の金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 2 7】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 4 の金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 2 8】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 1 4 の金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 2 9】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 1 5 の金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 3 0】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 1 6 の金属粉末の粉碎混合処理前後の XRD 回折チャートを示す図である。

【図 3 1】

本発明の電極構造体に使用できる表 3 の # 1 7 の金属粉末の粉碎混合処理前後

のXRD回折チャートを示す図である。

【図 3 2】

本発明の実施例 7 の混合粉碎処理後に得られた金属粉末の X 線回折分析で得られたデータから解析した、原子からの距離に対する動径分布関数を示す図である。

【符号の説明】

- 100 集電体
- 101 電極材料層
- 102 電極構造体
- 103 非晶質相を有した金属
- 104 導電補助材
- 105 結着材
- 201、301、403 負極
- 202、303、406 正極
- 203、302、407 イオン伝導体
- 204 負極端子
- 205 正極端子
- 206 電槽（ハウジング）
- 304 負極キャップ
- 305 正極缶
- 306、410 ガスケット
- 401 負極集電体
- 402 負極層
- 404 正極集電体
- 405 正極層
- 408 負極缶
- 409 正極キャップ
- 411 絶縁板
- 412 負極リード

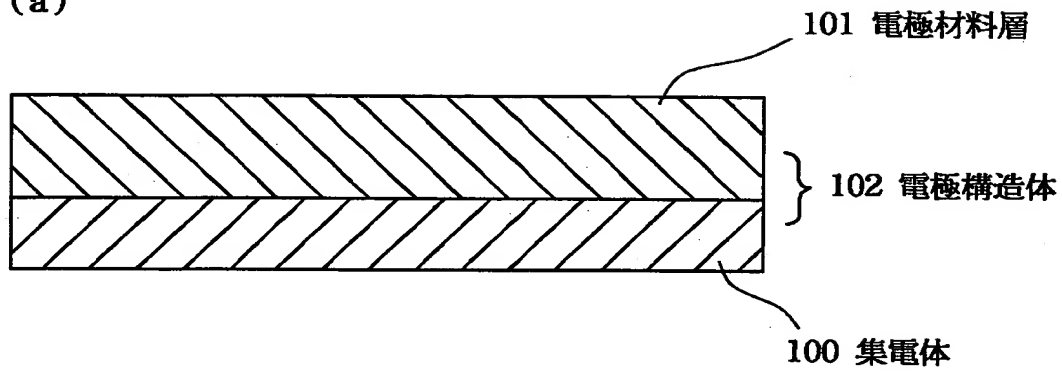
413 正極リード

414 安全弁

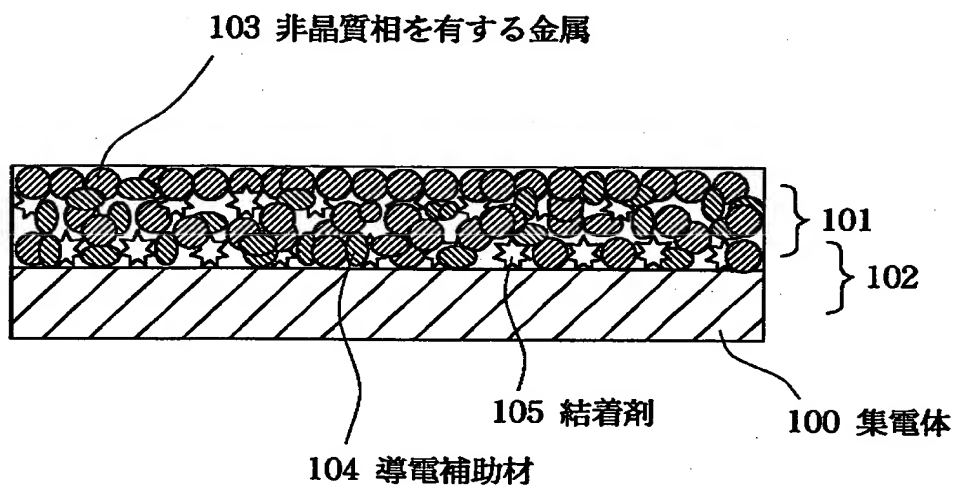
【書類名】 図面

【図 1】

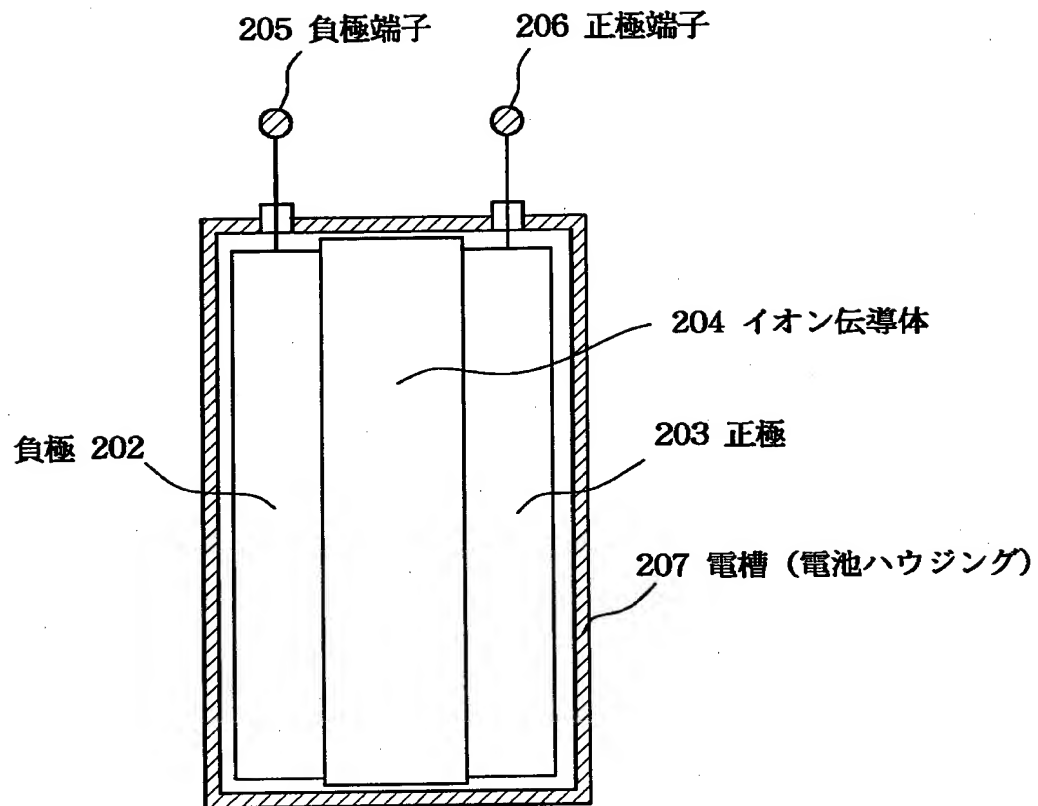
(a)



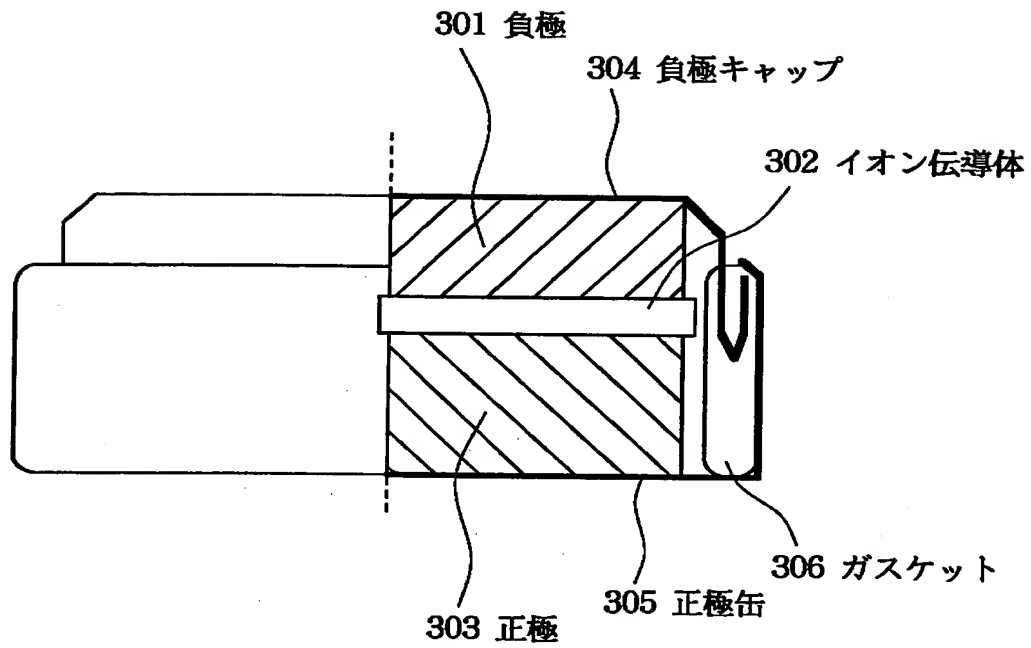
(b)



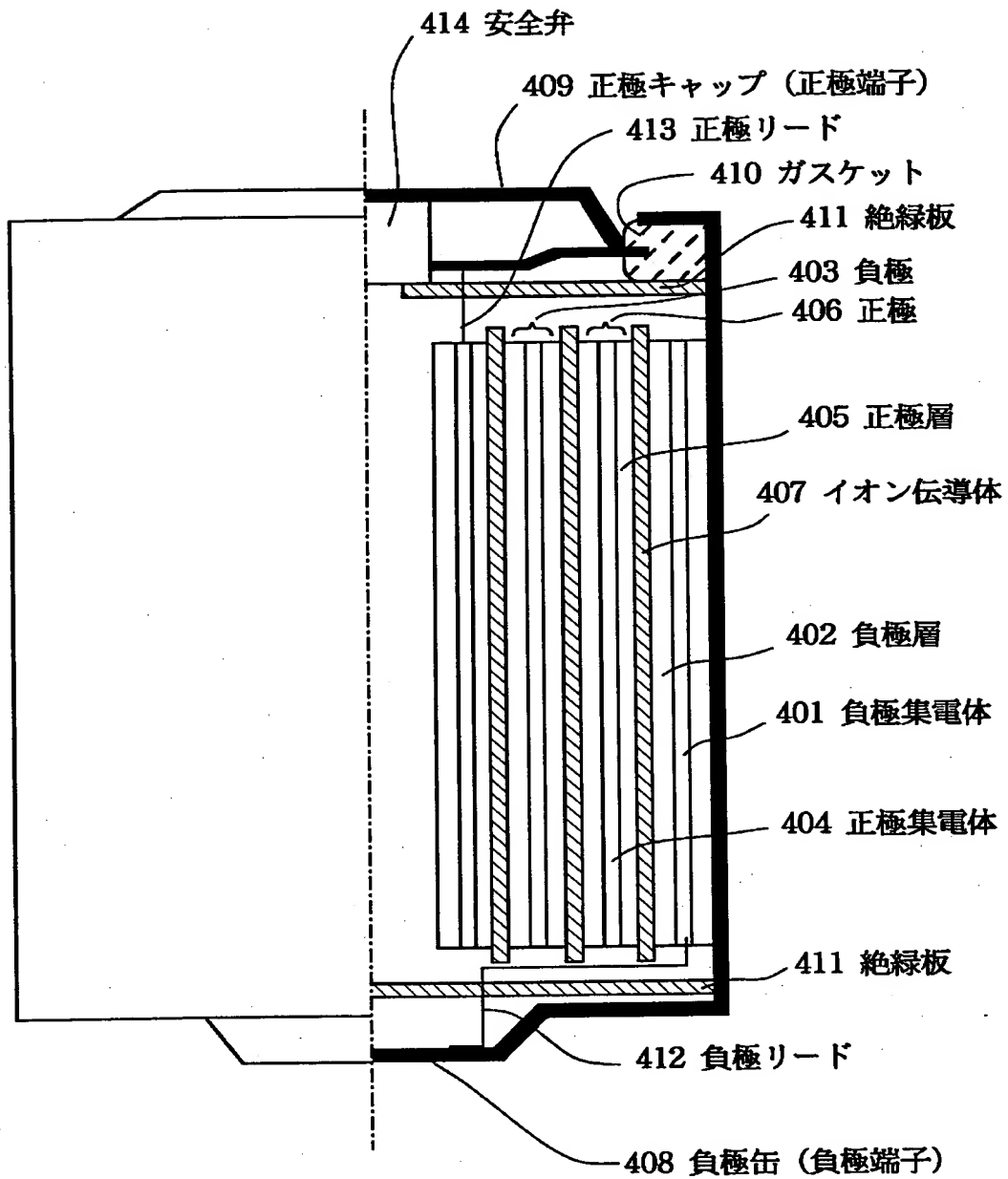
【図 2】



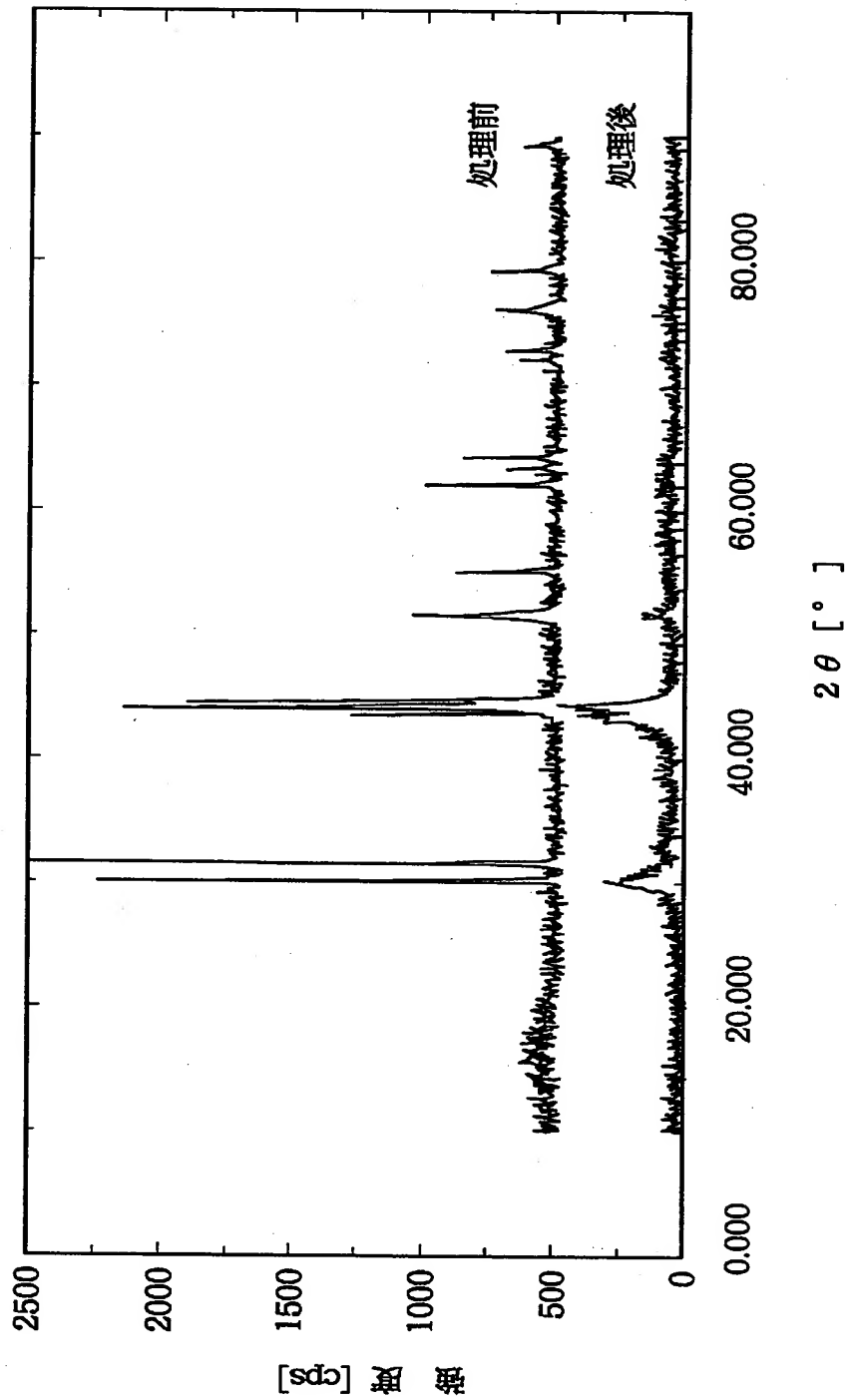
【図 3】



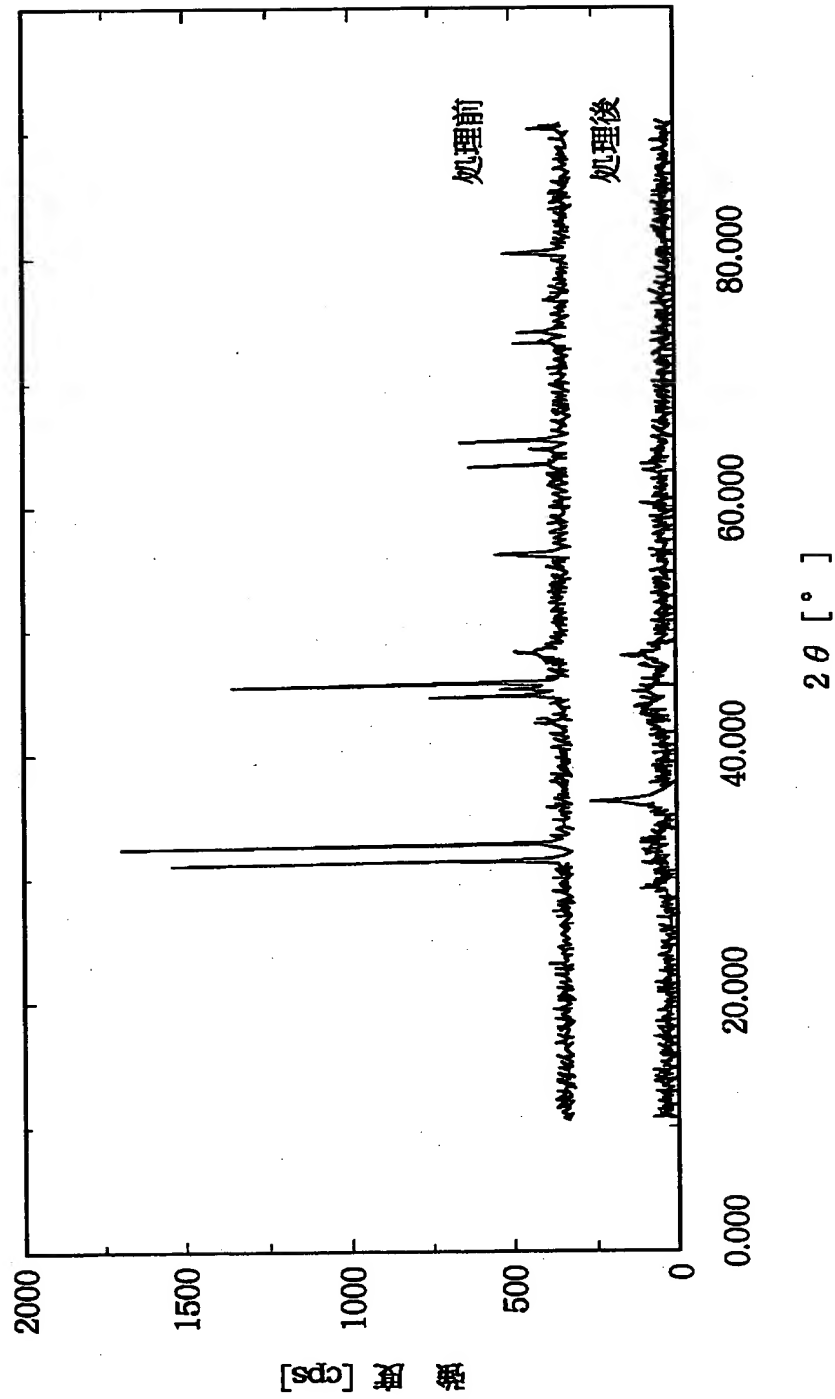
【図4】



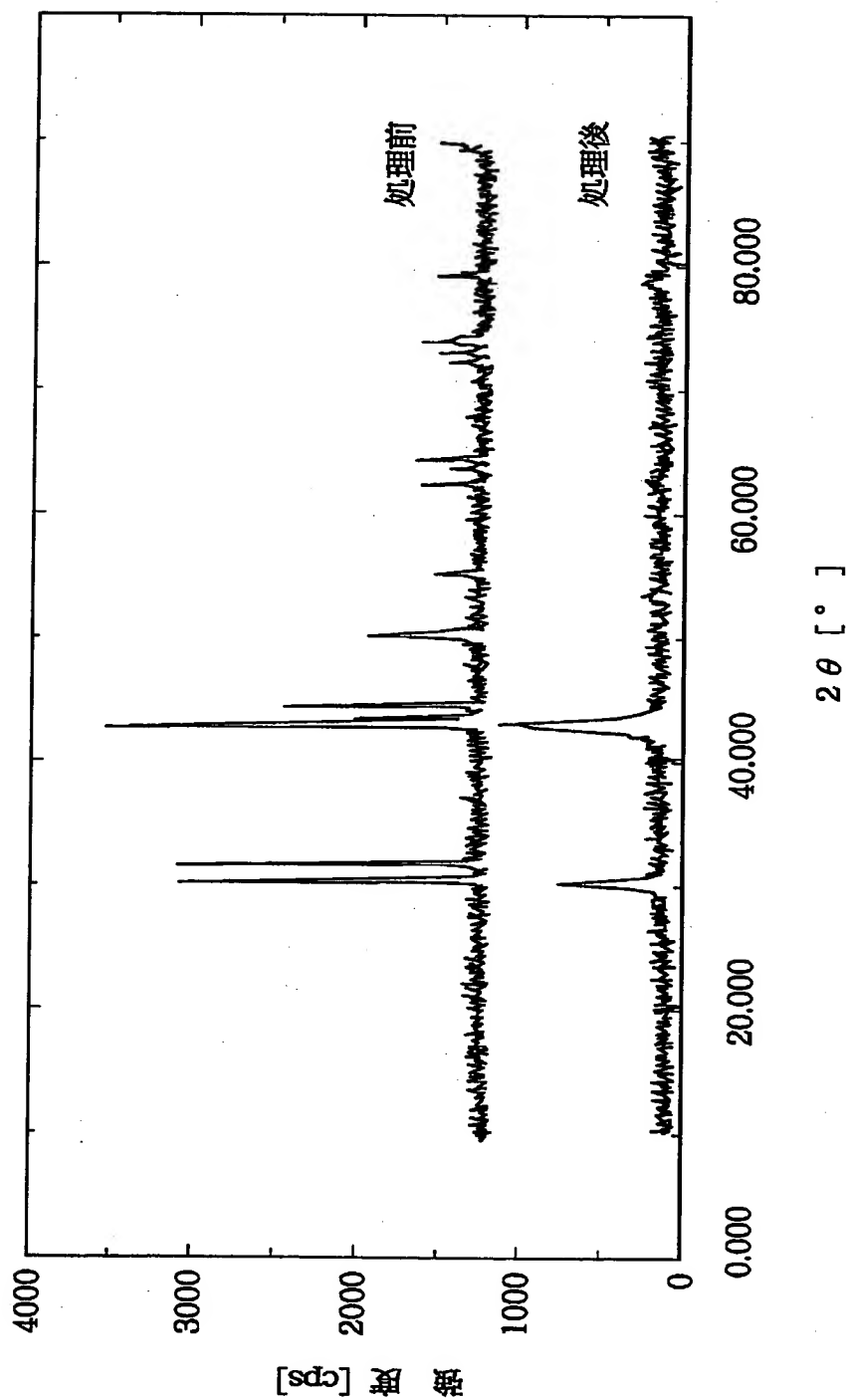
【図 5】



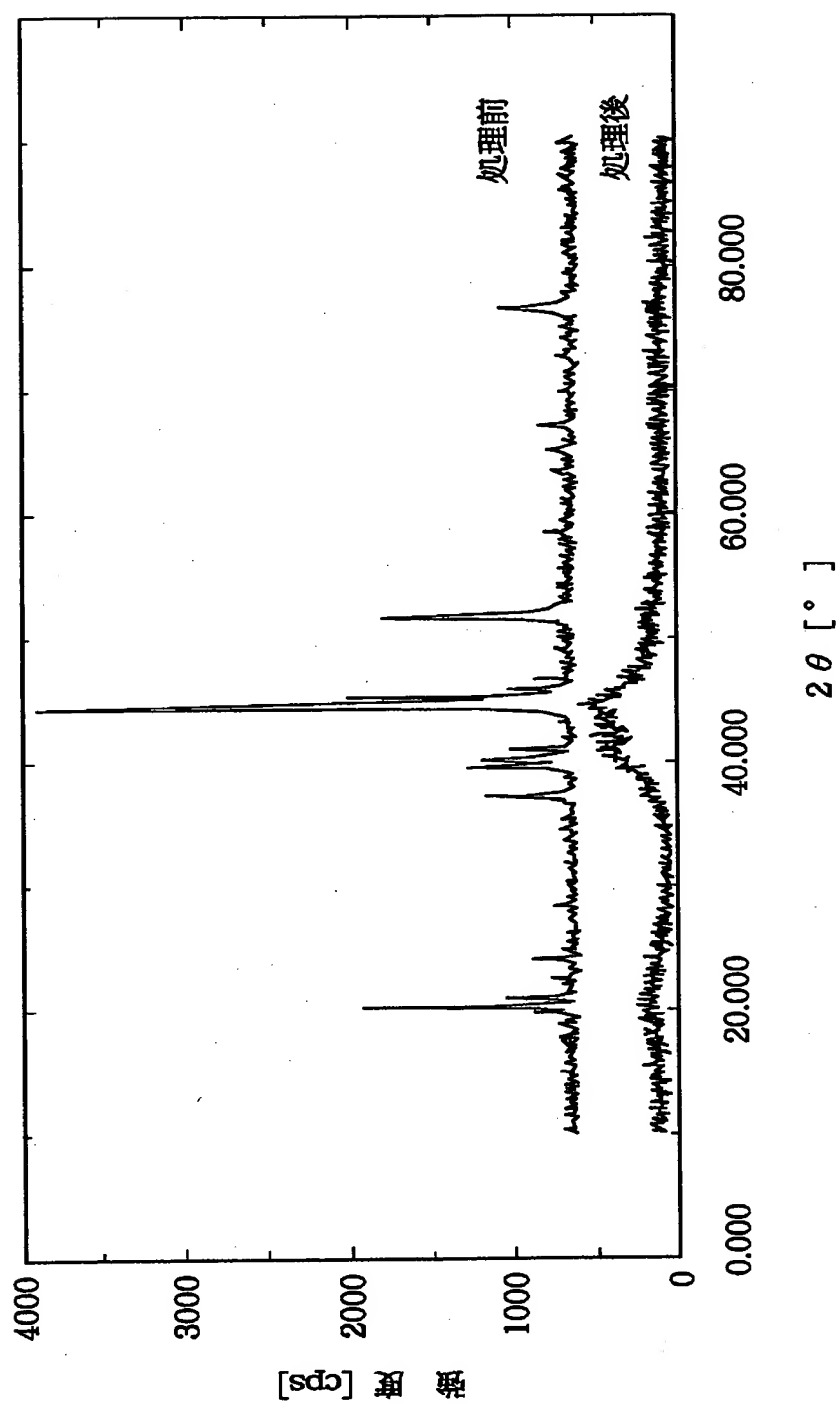
【図 6】



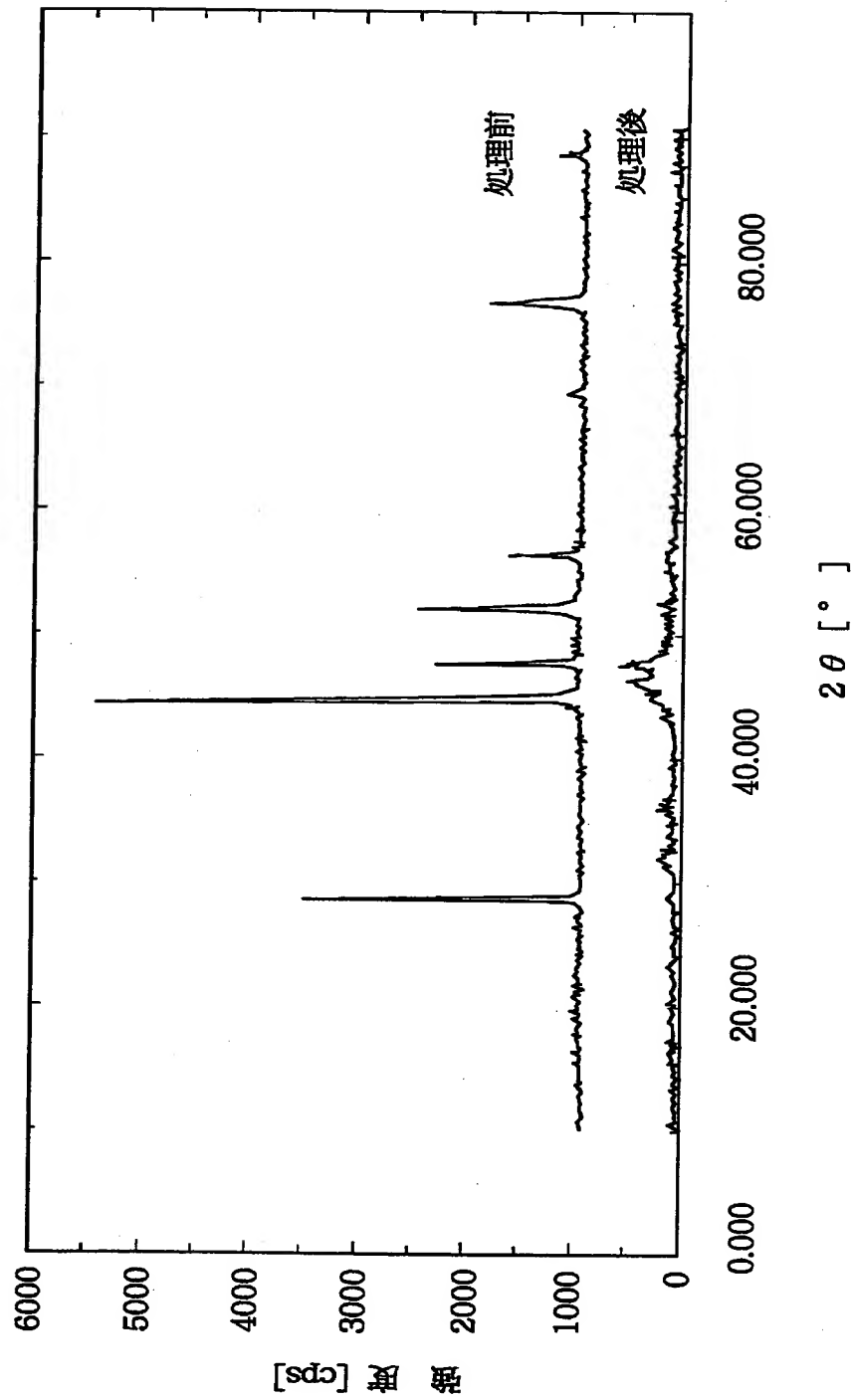
【図 7】



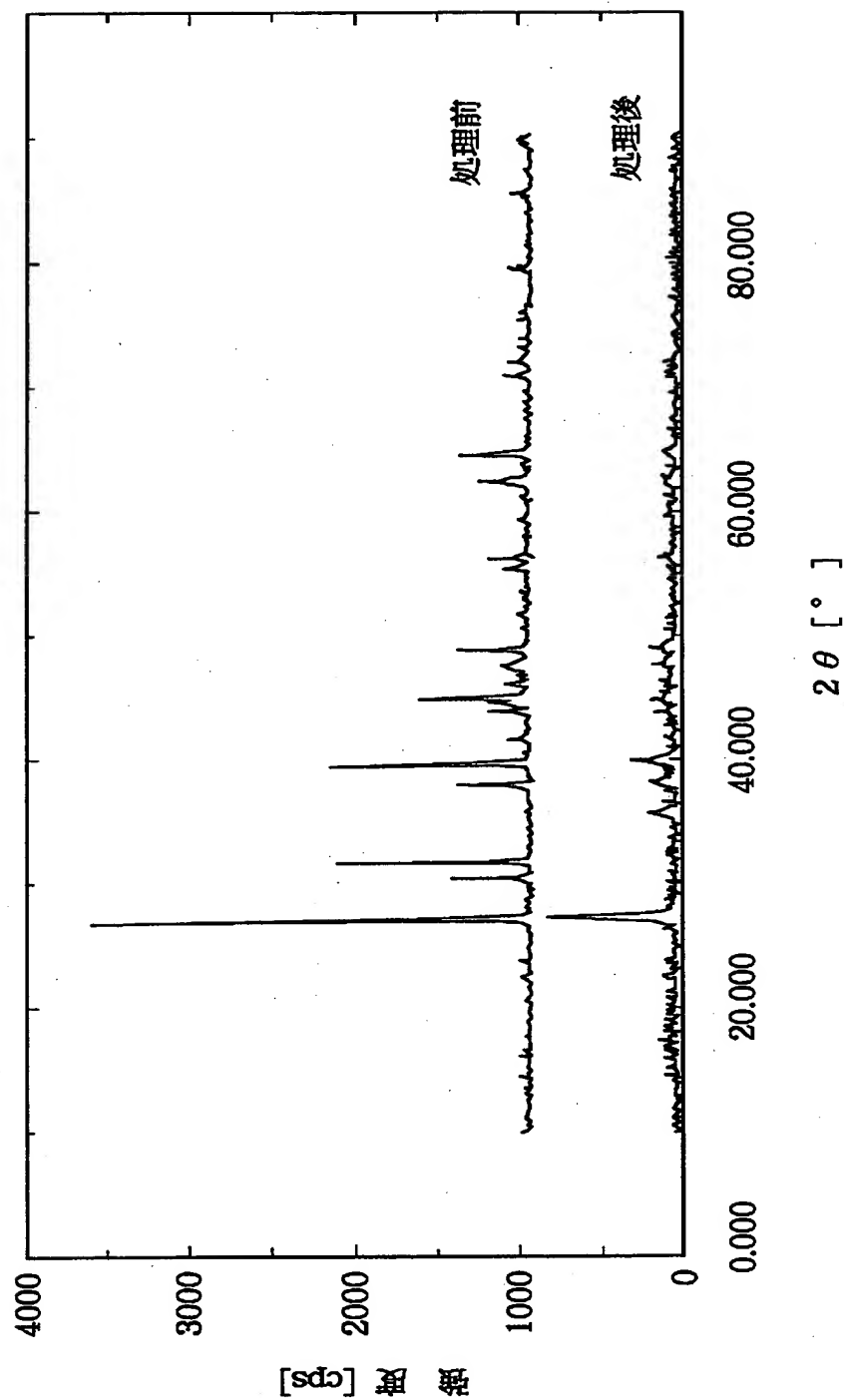
【図 8】



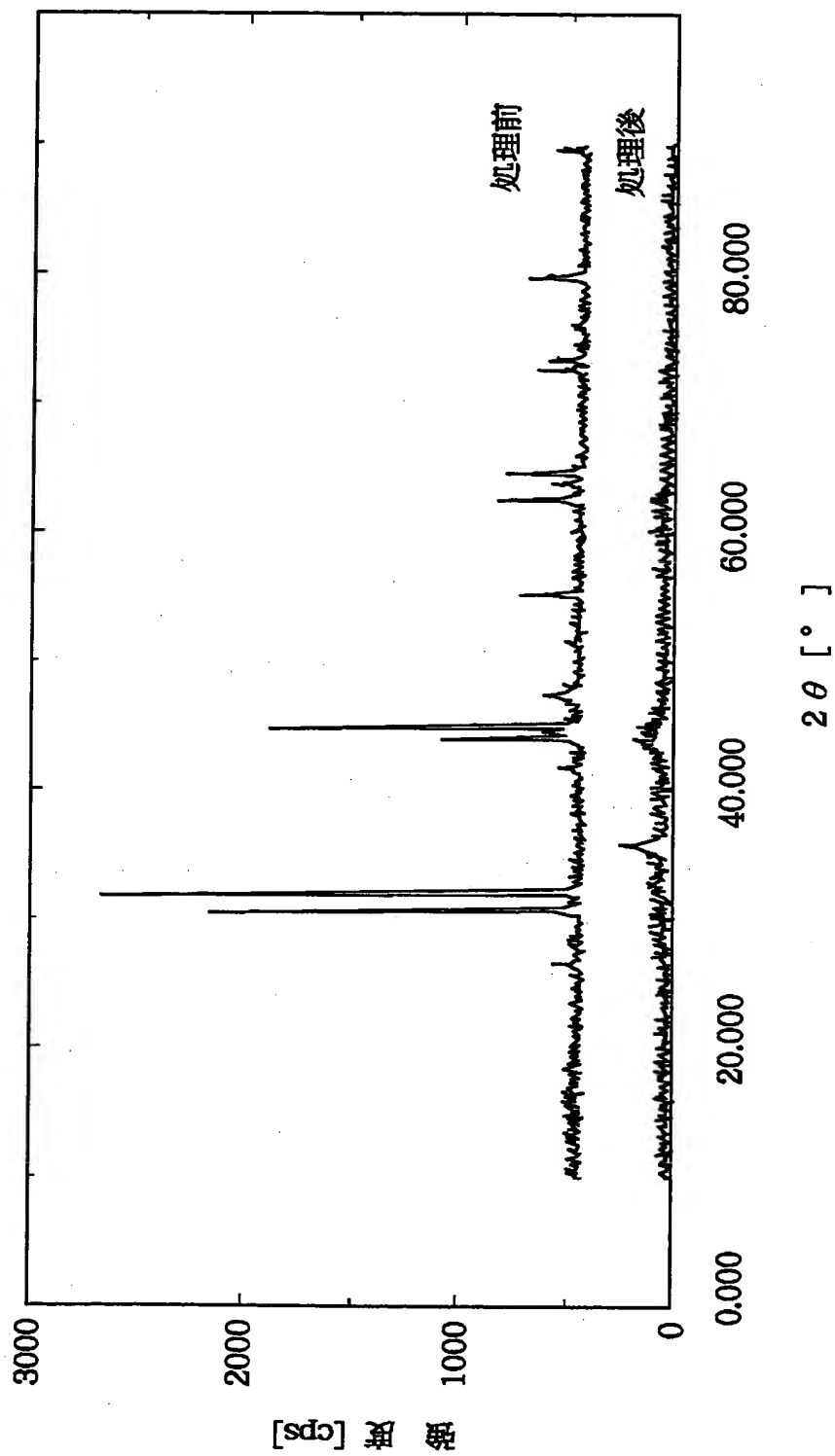
【図9】



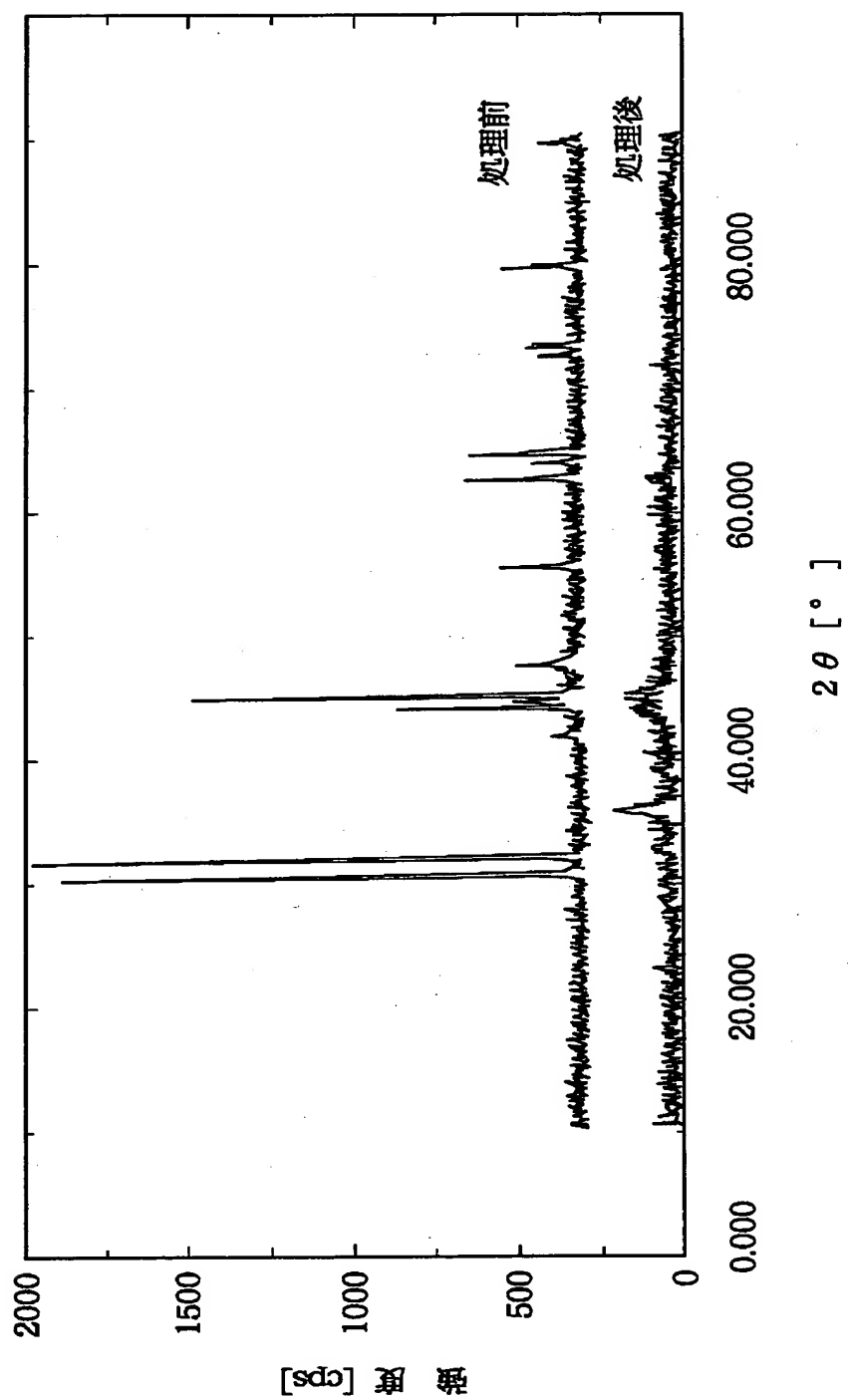
【図 10】



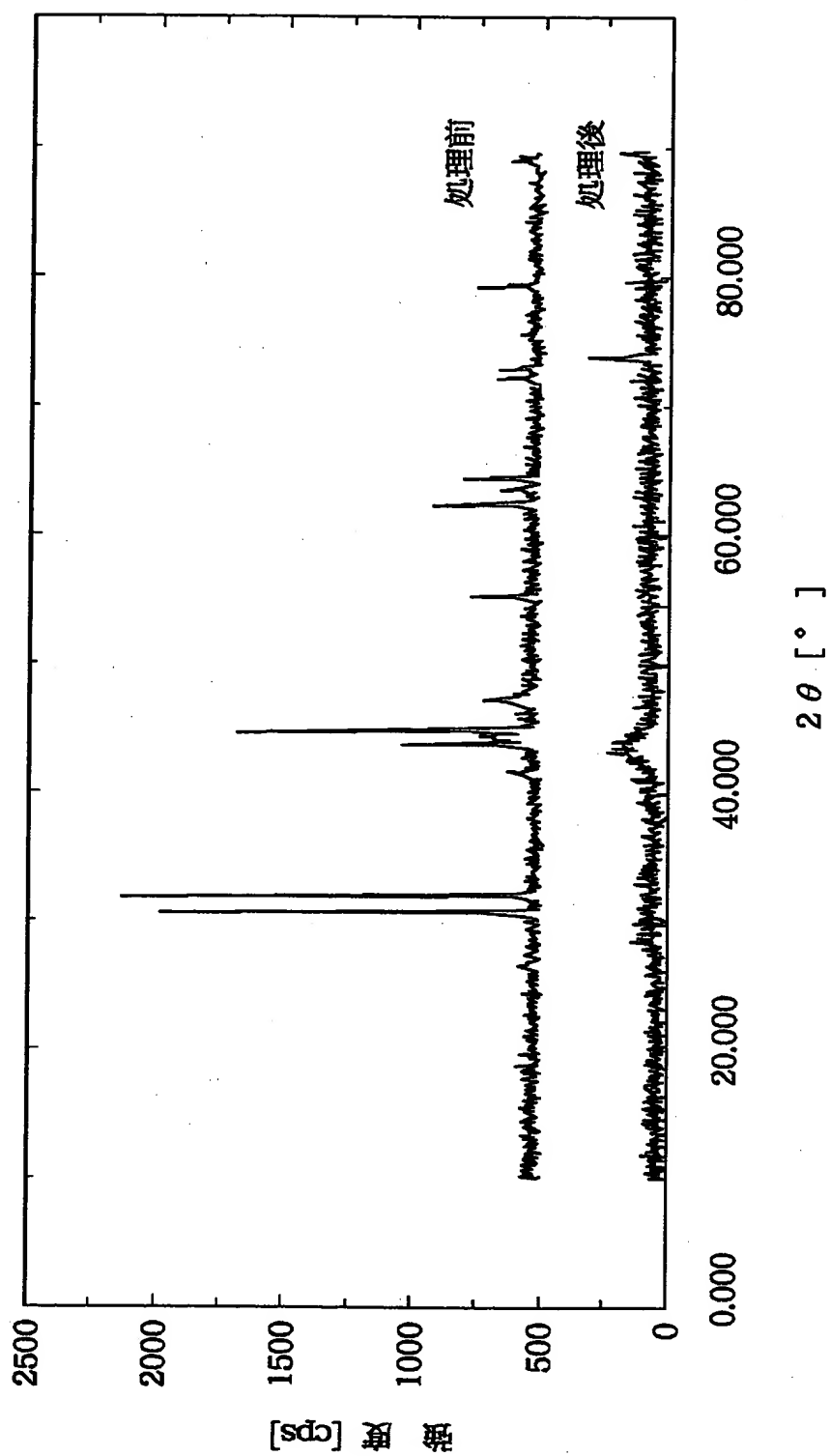
【図 1 1】



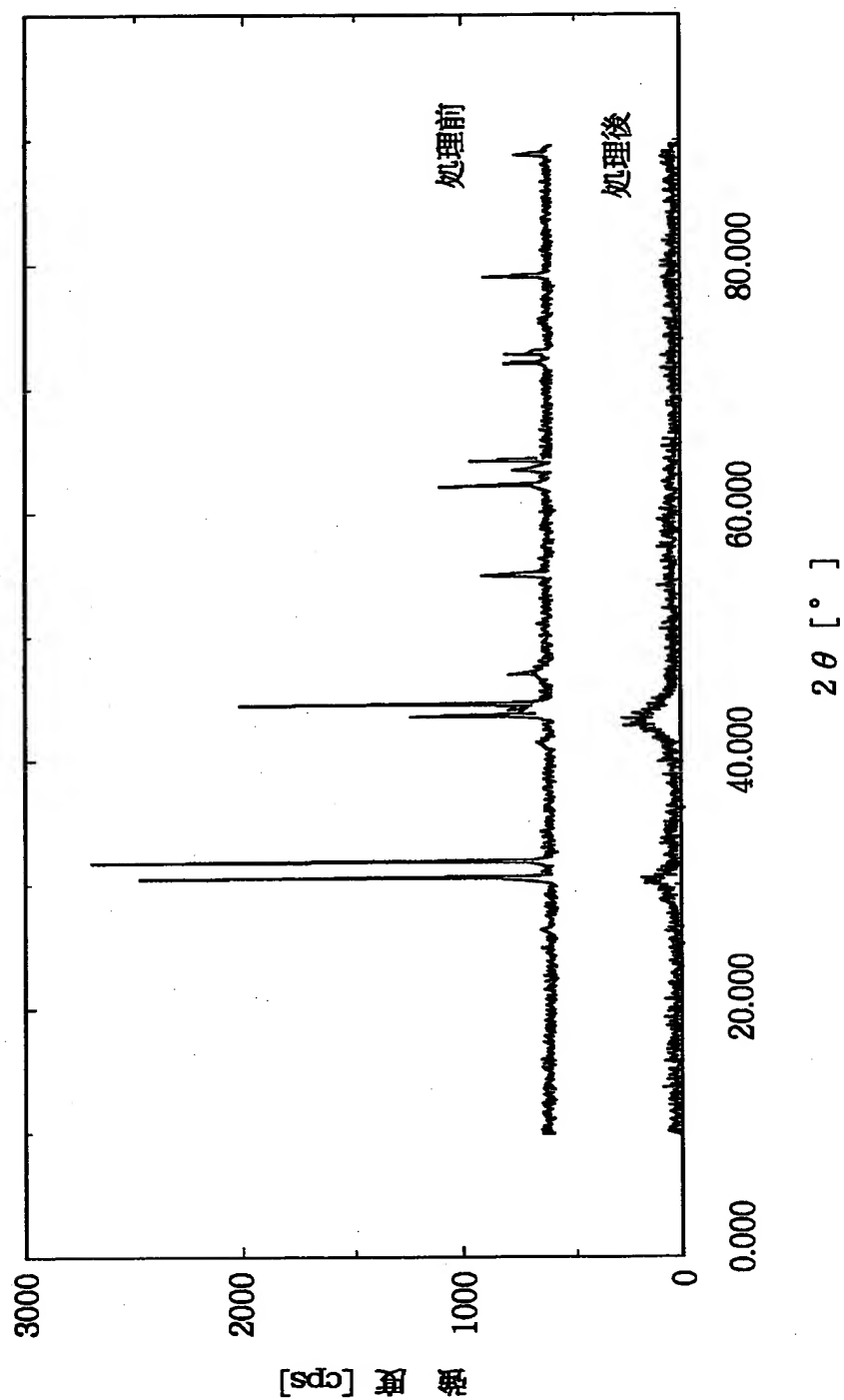
【図 1 2】



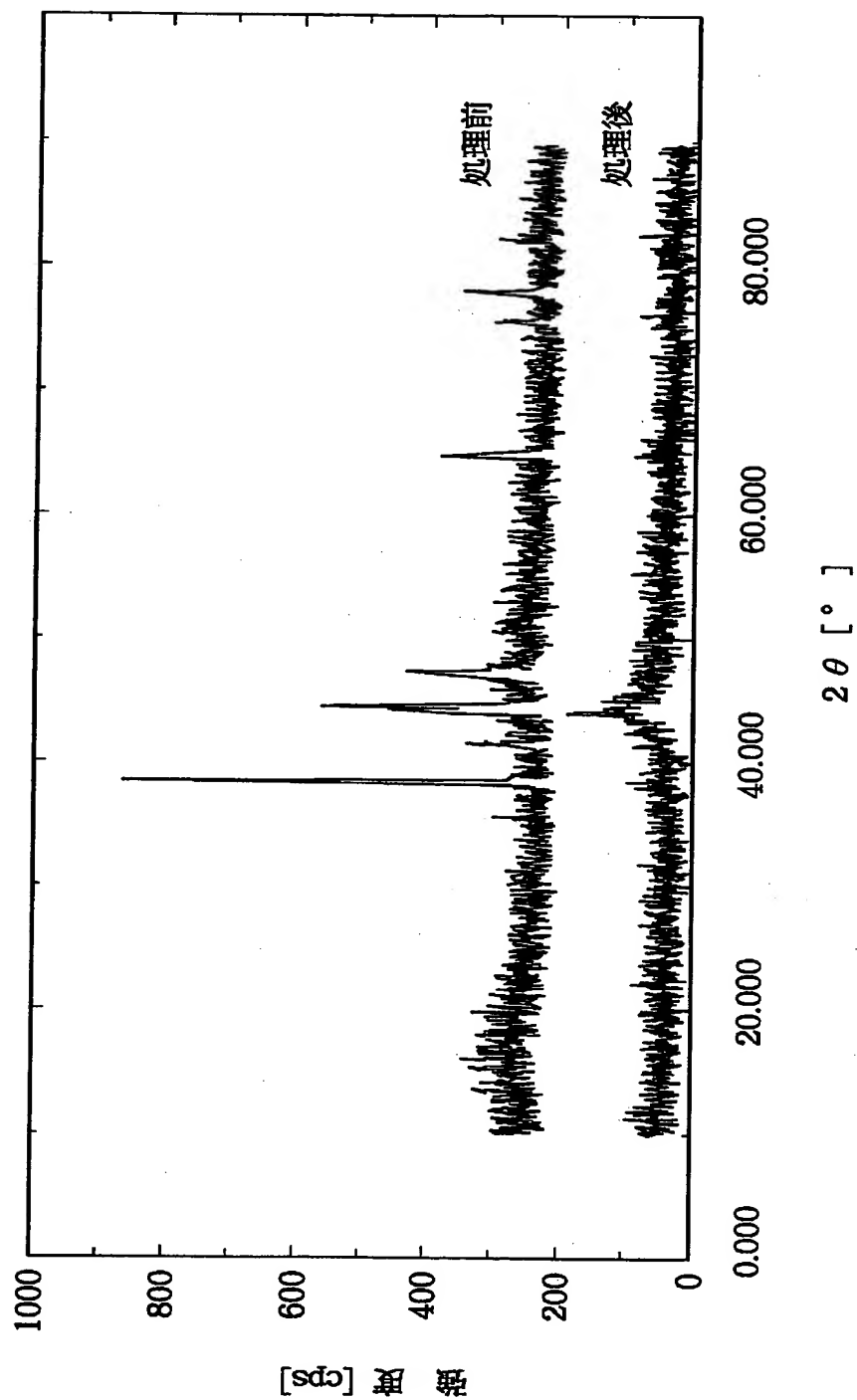
【図13】



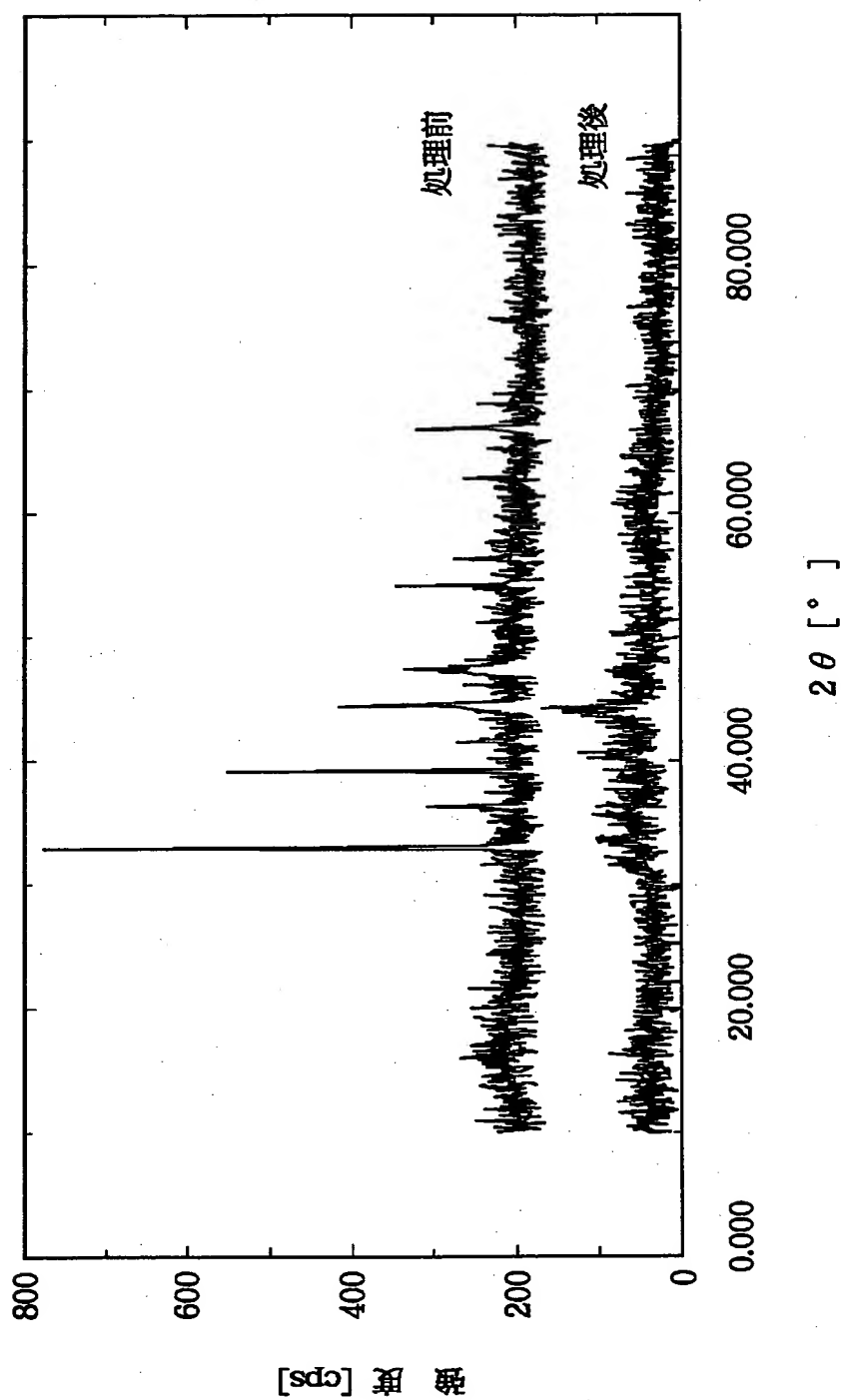
【図 14】



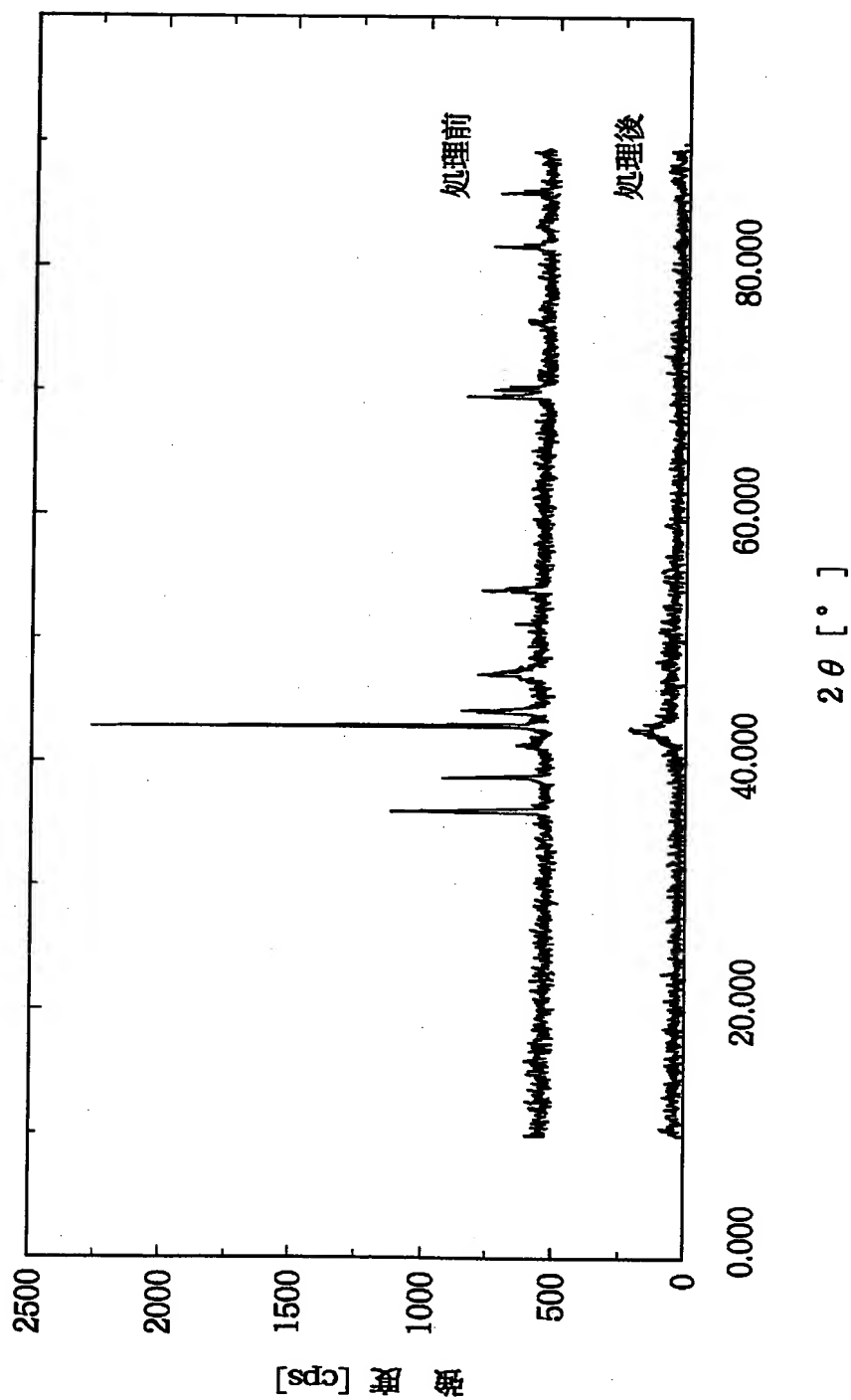
【図 15】



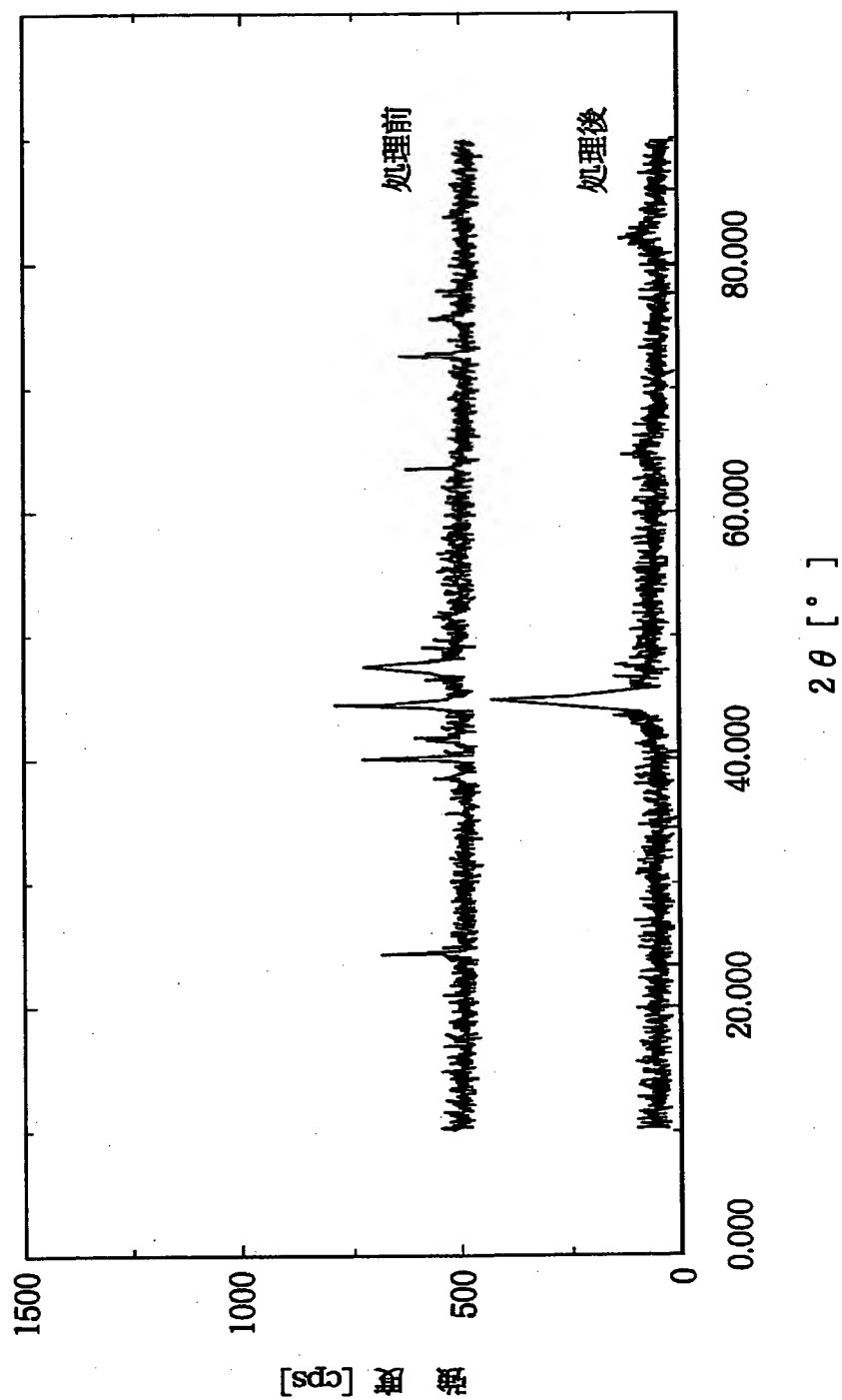
【図16】



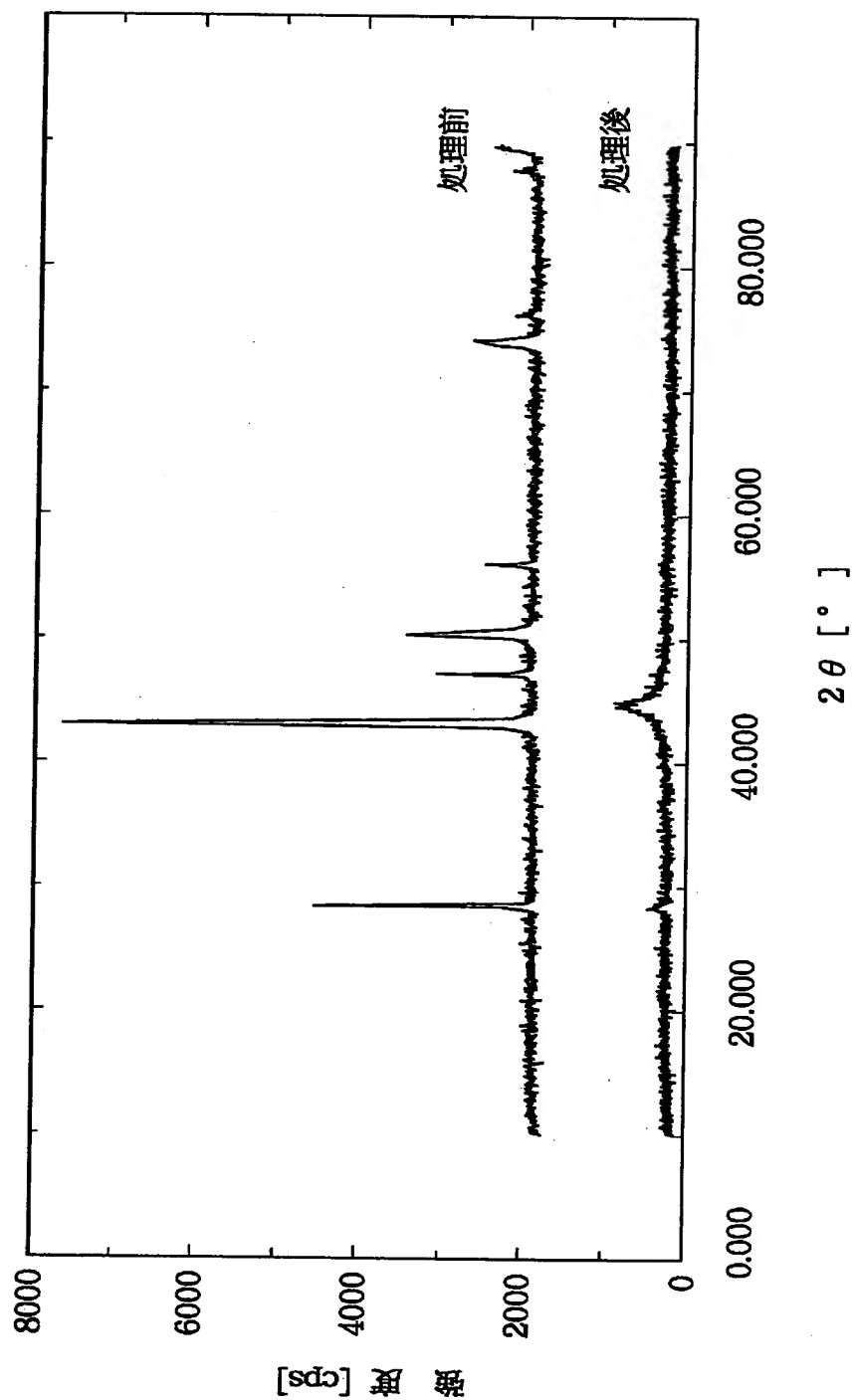
【図 17】



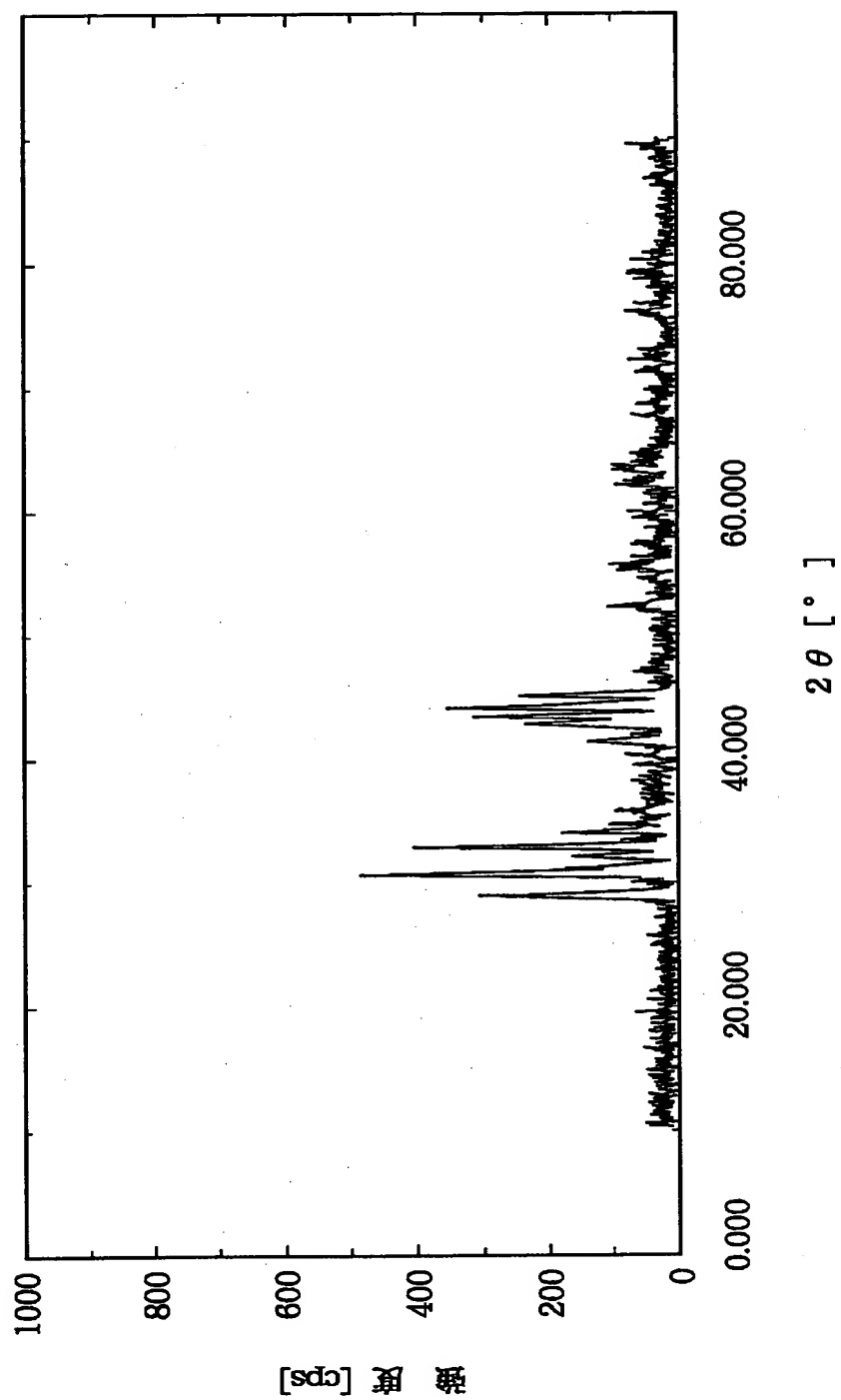
【図 18】



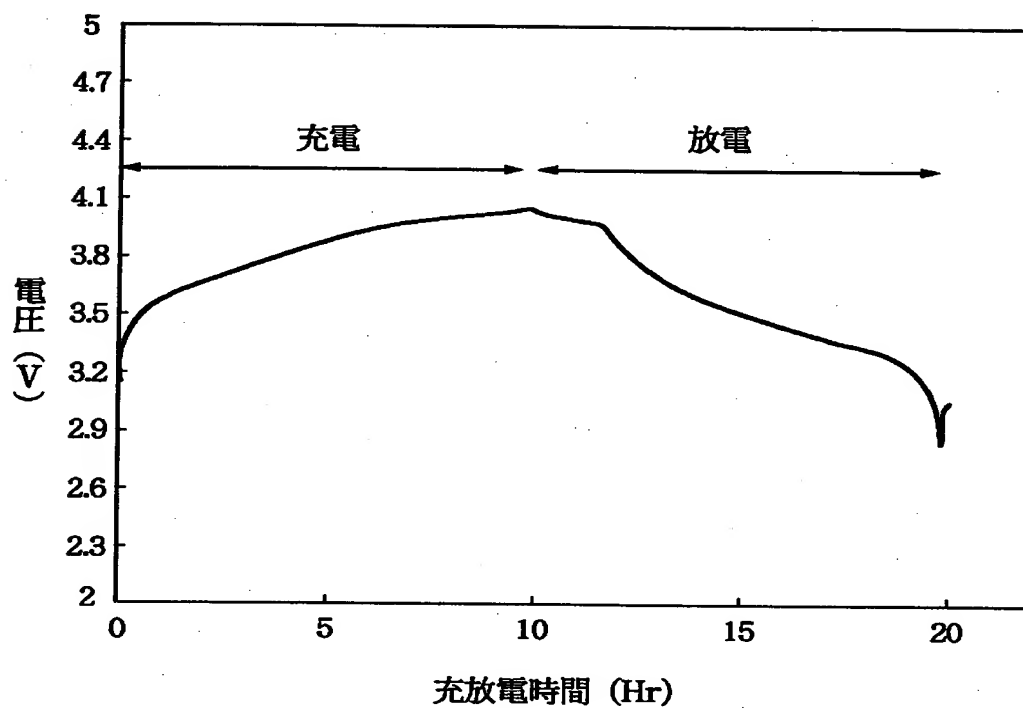
【図 19】



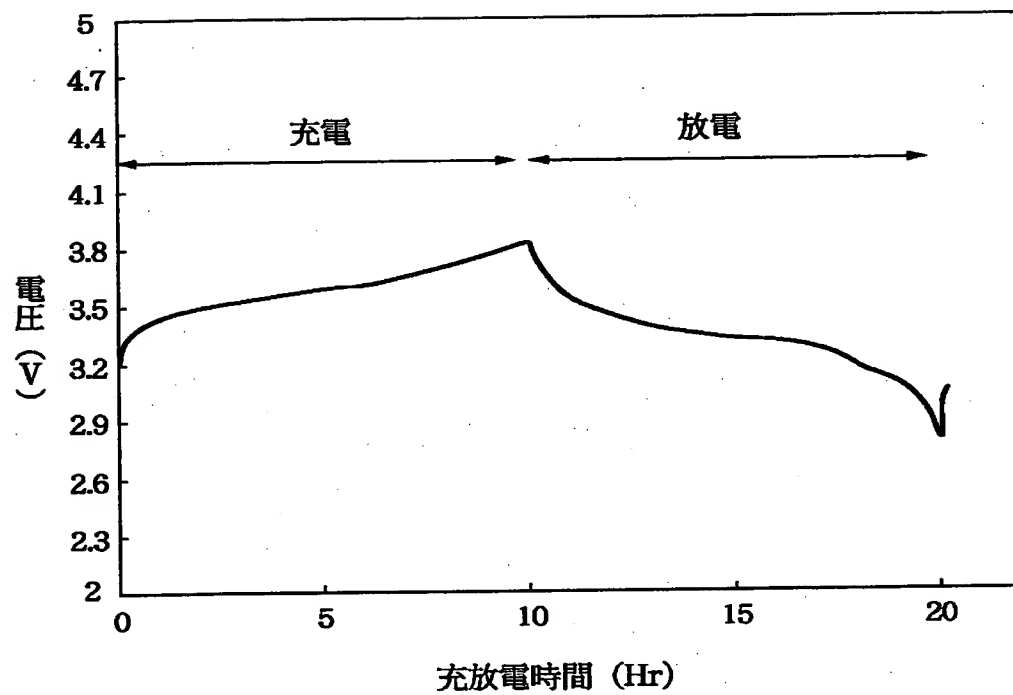
【図 20】



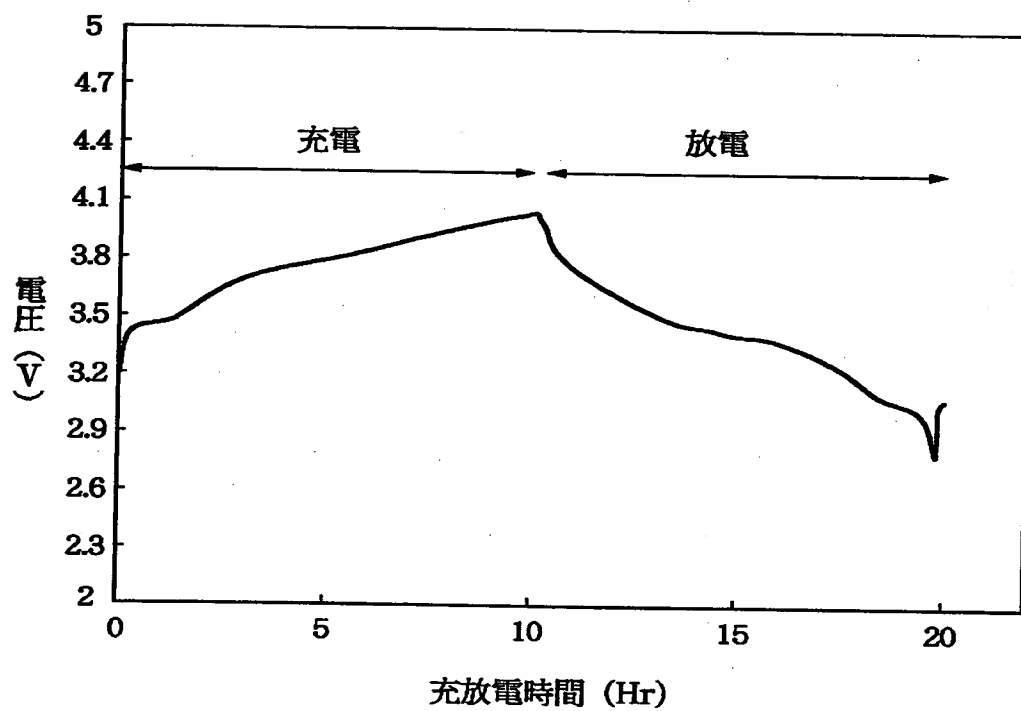
【図 2 1】



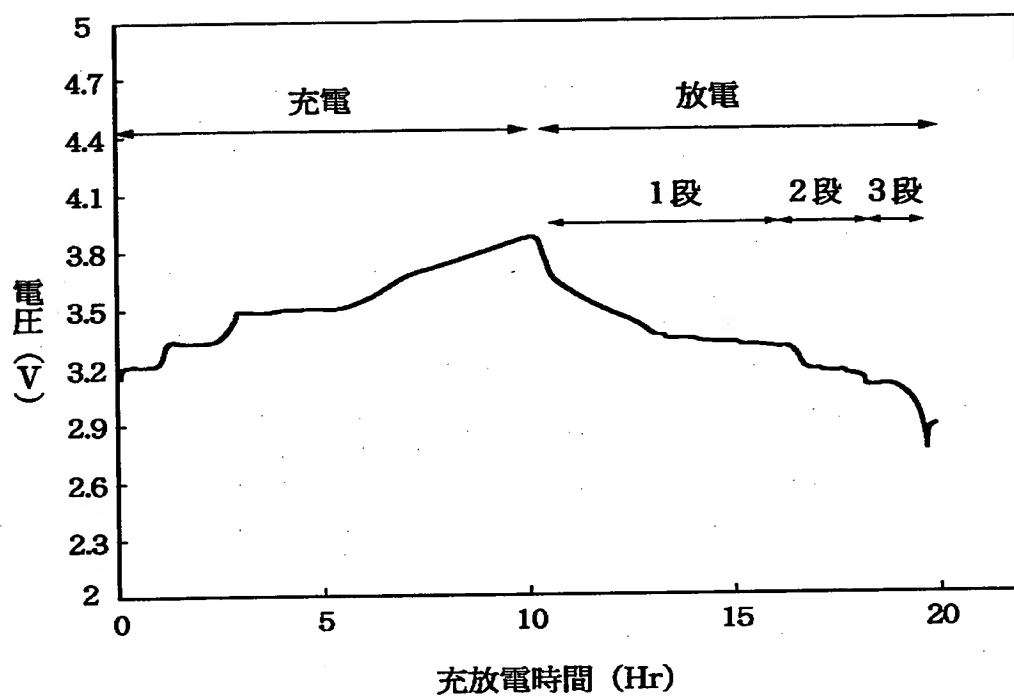
【図 22】



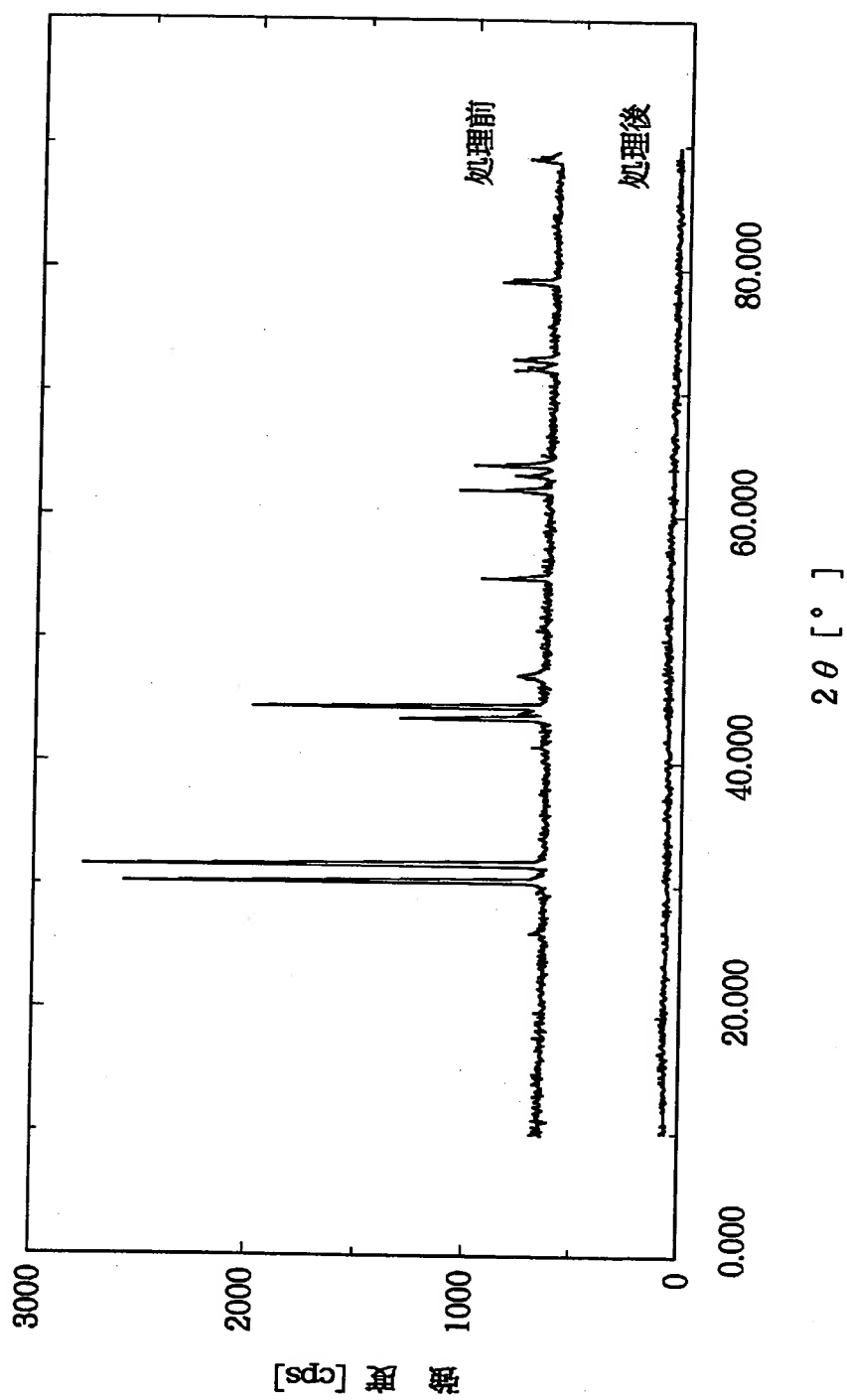
【図 23】



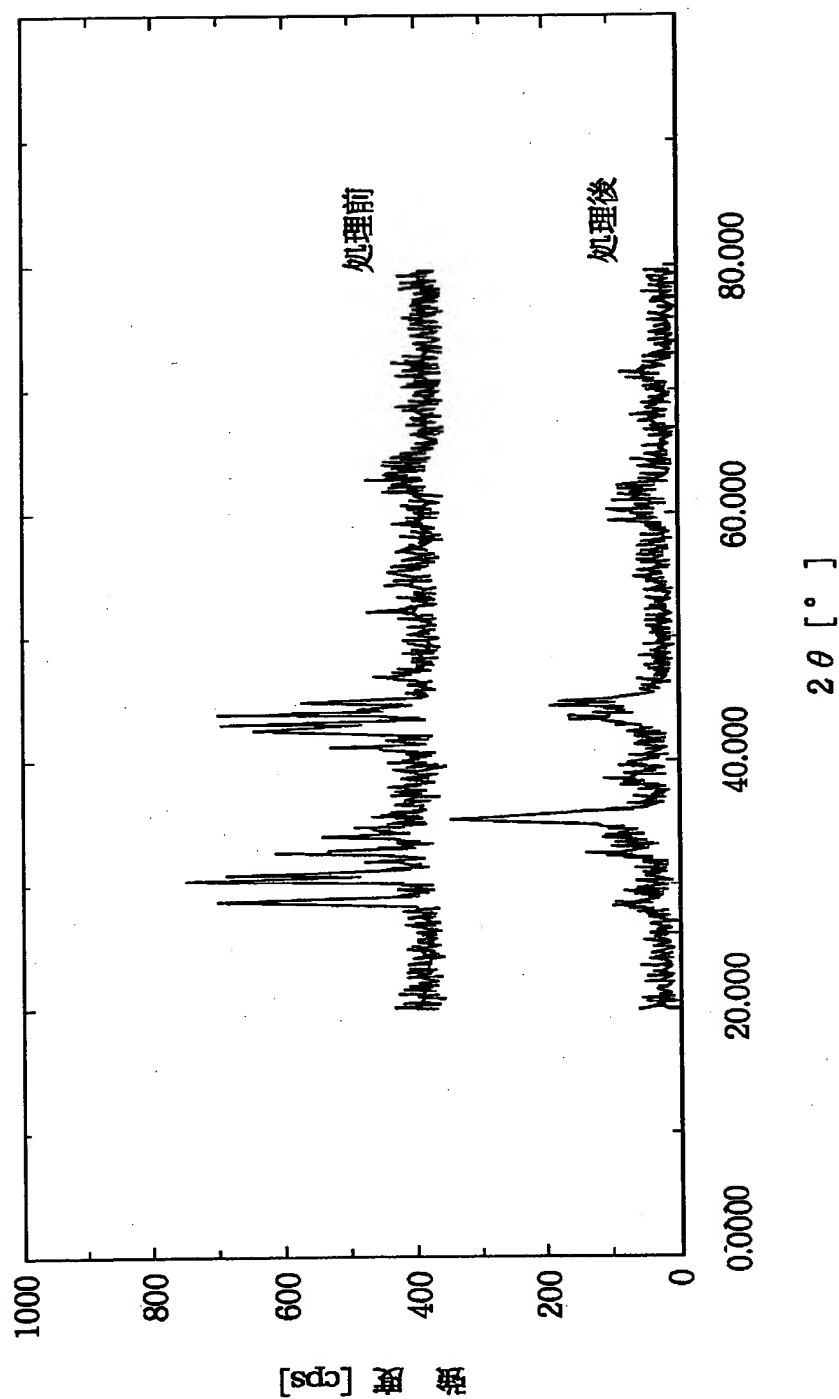
【図 24】



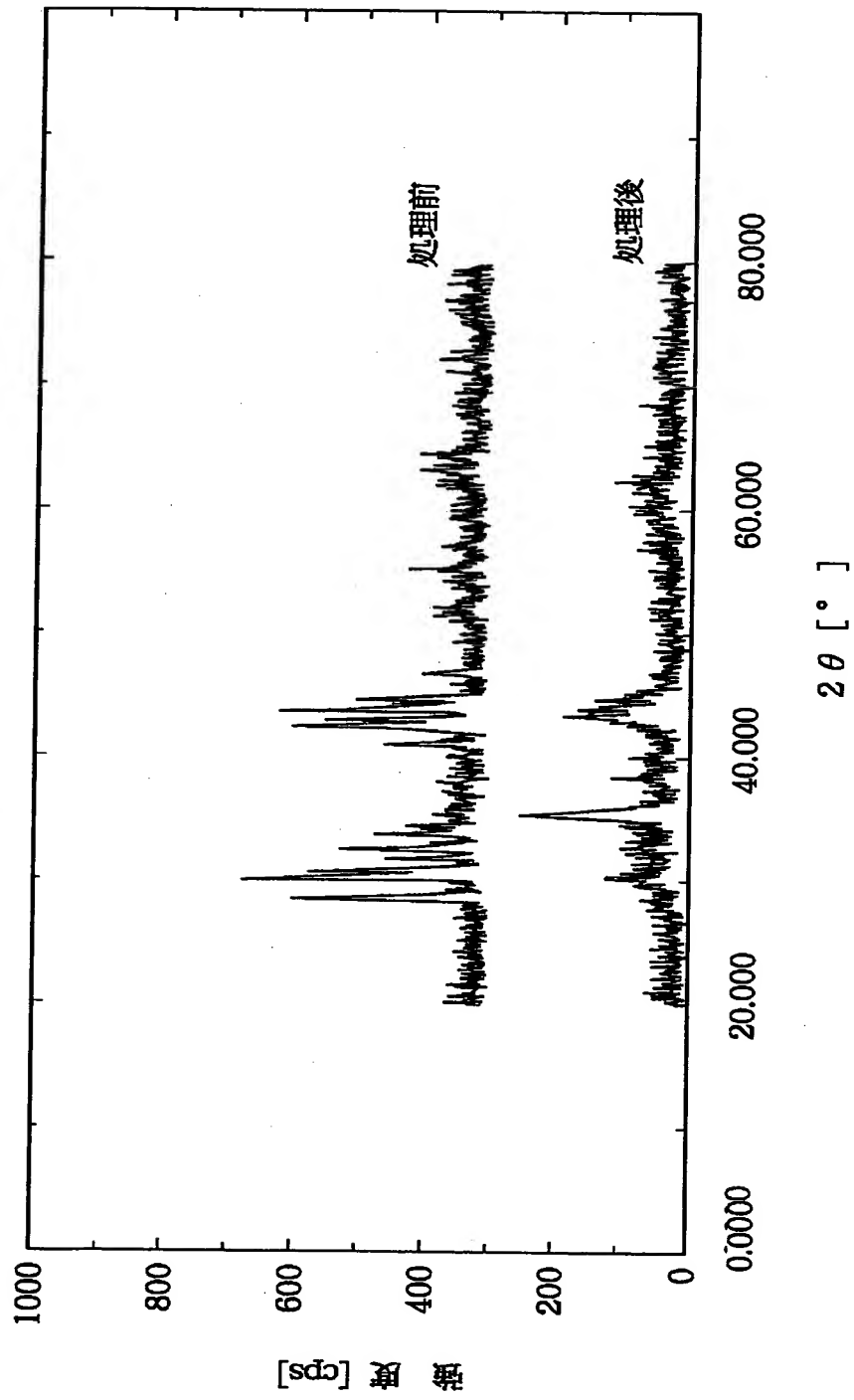
【図 25】



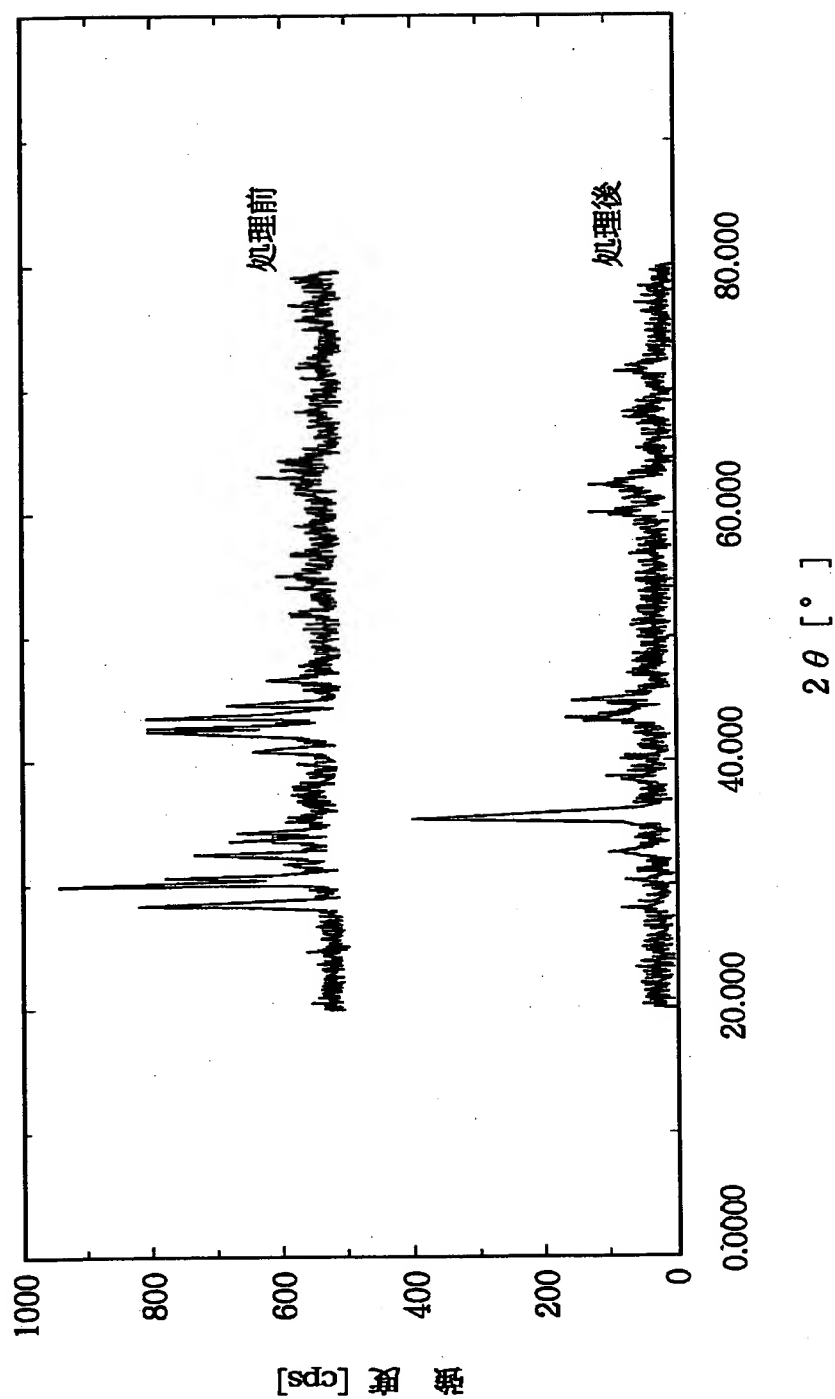
【図 26】



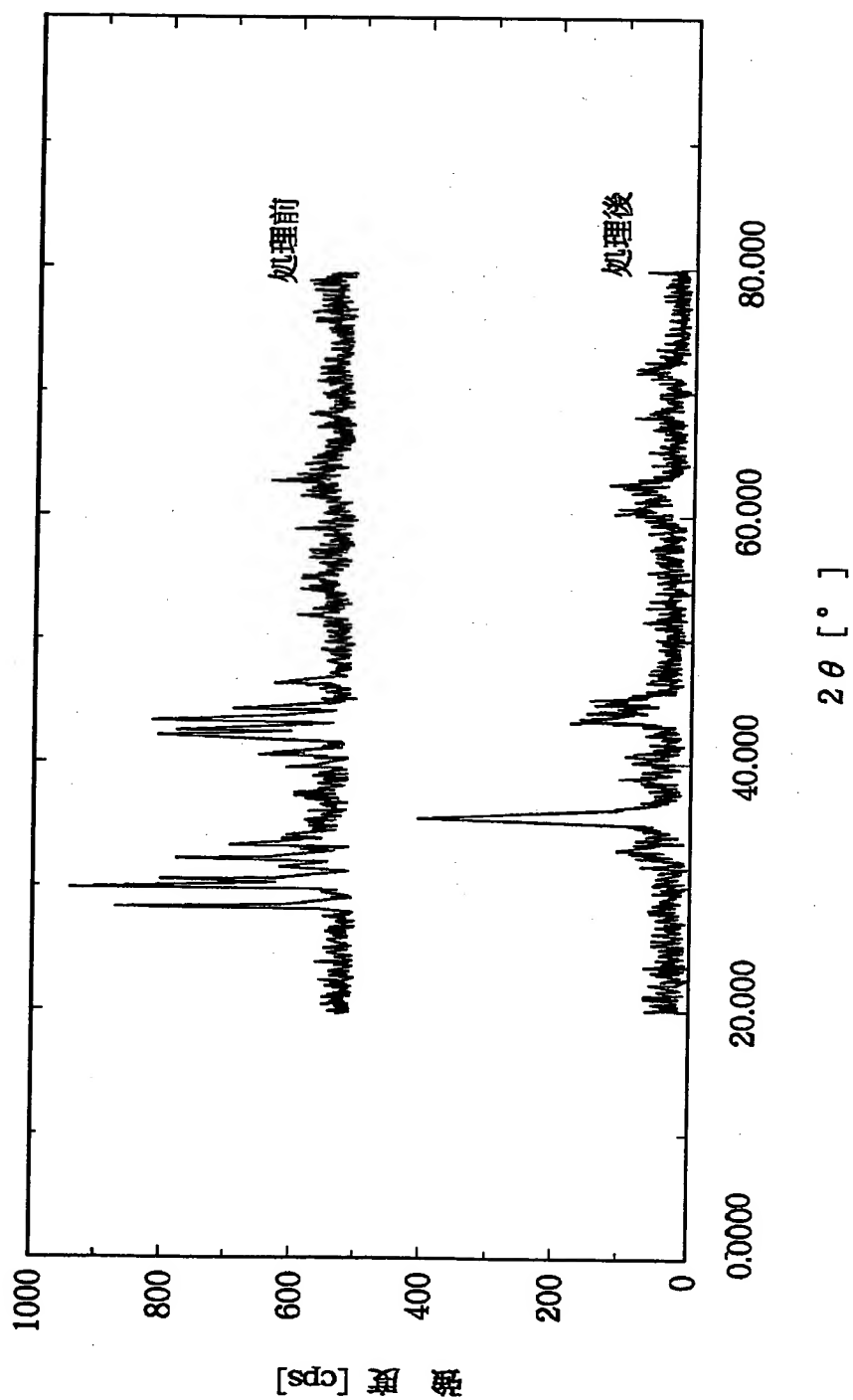
【図 27】



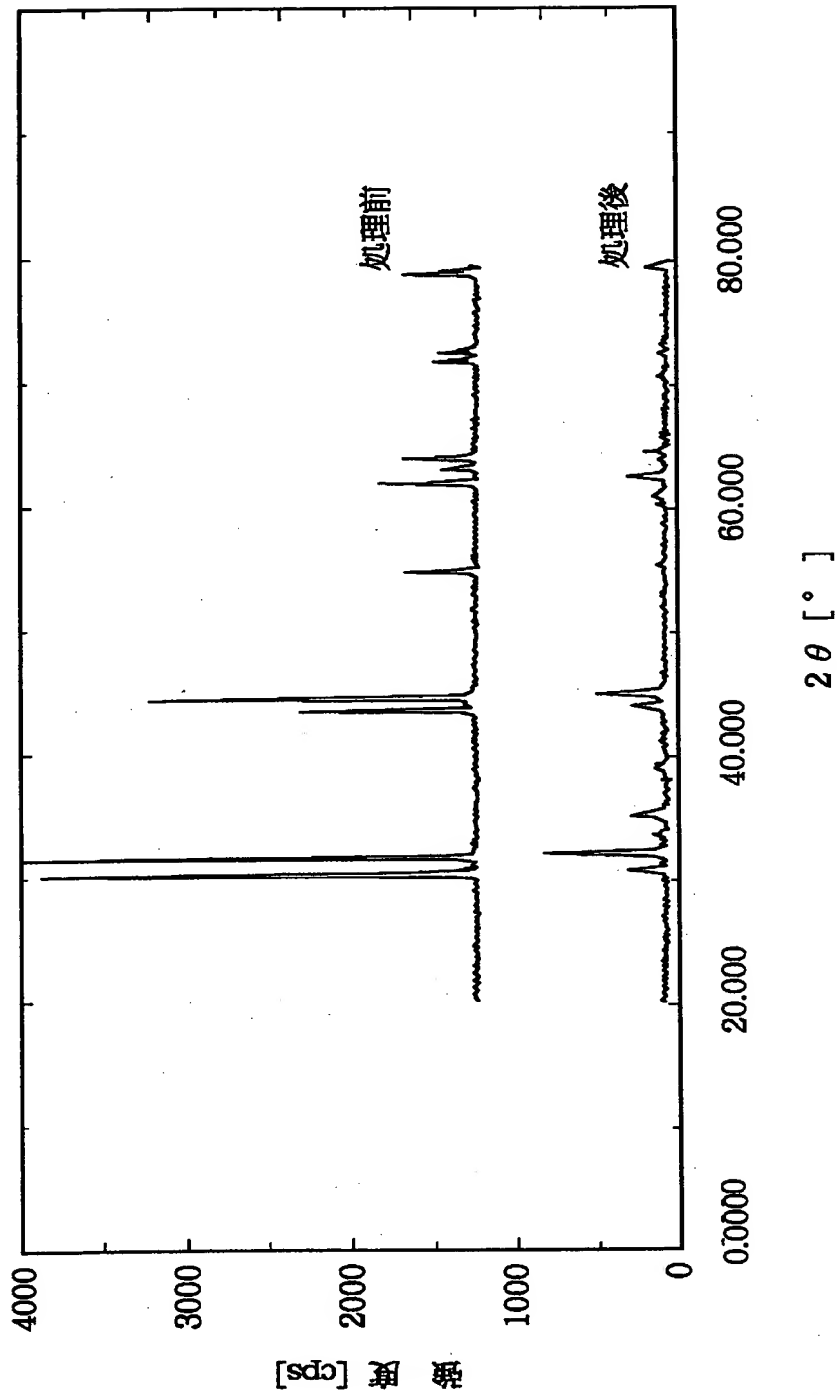
【図 28】



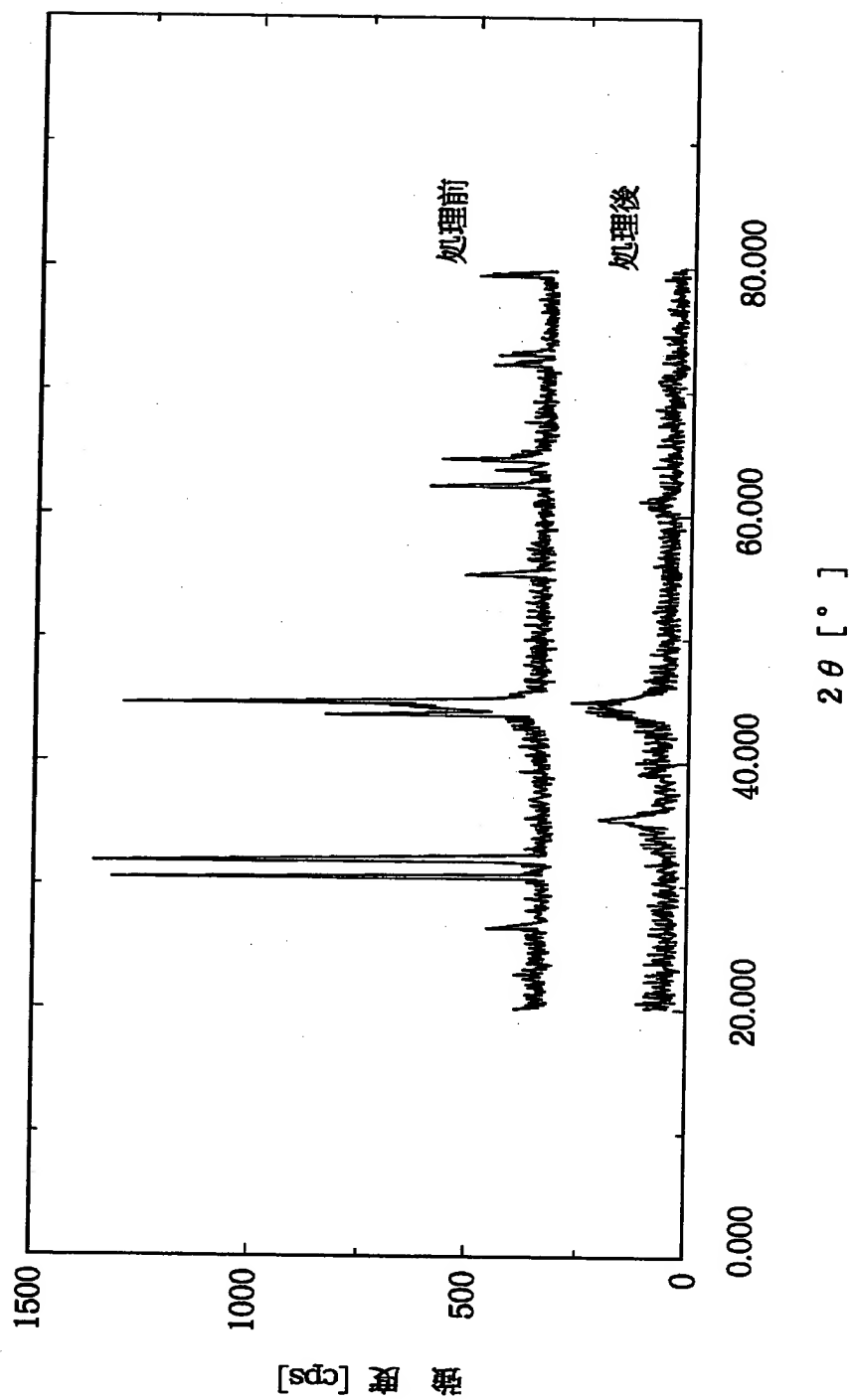
【図 29】



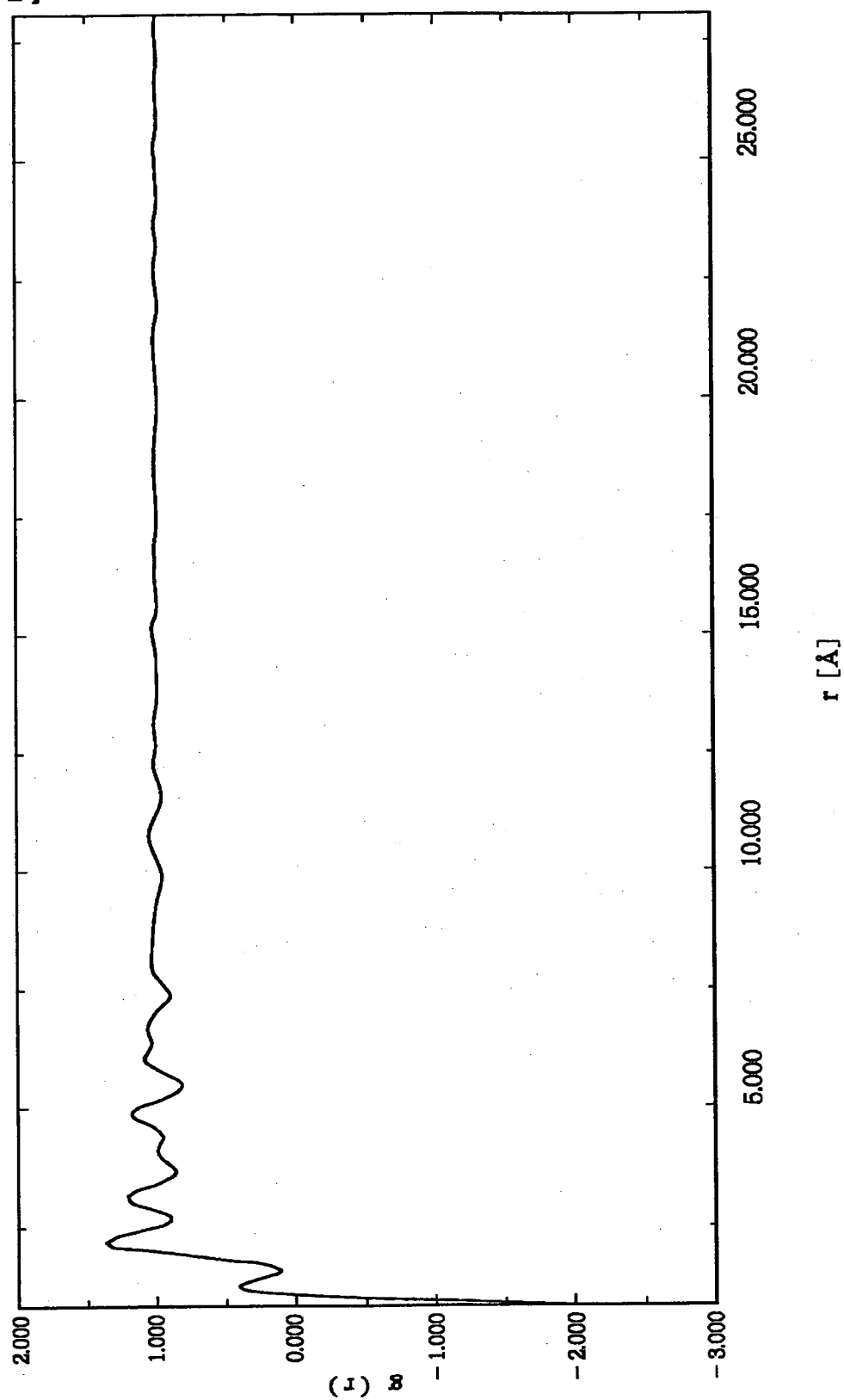
【図 30】



【図 3 1】



【図 3 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、高容量、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池に寄与する電極構造体を提供する。

【解決手段】 電気化学反応によりリチウムと合金化する、非晶質層を有する金属粉末を用いて構成したことを特徴とする電極構造体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第050471号 |
| 受付番号 | 59900175794 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0094 |
| 作成日 | 平成11年 3月11日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100069877

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3-30-2 キヤノン株式
会社内

【氏名又は名称】

丸島 儀一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月30日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| 氏 名 | キヤノン株式会社 |